



VRIJKOMEN VAN MICROVERONTREINIGINGEN BIJ VERGISTING VAN ZUIVERINGSSLIB MET PAK



RAPPORT

2023

31

VRIJKOMEN VAN MICROVERONTREINIGINGEN BIJ
VERGISTING VAN ZUIVERINGSSLIB MET PAK

RAPPORT

2023

31

ISBN 978.94.6479.035.1



COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

AUTEURS Herman Evenblij
Eline van der Knaap
Xian Riedijk

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Patricia Clevering-Loeffen - SWECO
Ellen van Voorthuizen - RHDHV
Arnoud de Wilt - RHDHV
Ruud Schemen - Waterschap de Dommel
Dirk Koot - Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier
Anna Koenis - Hoogheemraadschap van Rijnland
Ad de Man - WBL
Wout Pannekoek - WBL
Bart Verberkt - Waterschap Aa en Maas
Roger Vingerhoeds - Waterschap Brabantse Delta
John Koop - Waterschap Hunze en Aa's
Miriam Verdurmen - Waterschap Vallei en Veluwe
Gerard Rijs - RWS-WVL
Mirabella Mulder - Mirabella Mulder Waste Water Management
Cora Uijterlinde - STOWA

VORMGEVING Buro Vormvast
STOWA STOWA 2023-31
ISBN 978.94.6479.035.1

Copyright Teksten en figuren uit dit rapport mogen alleen worden overgenomen met bronvermelding.
Disclaimer Deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud van dit rapport.

TEN GELEIDE

De aanwezigheid van poederkool in slib verandert de kwaliteit en kwantiteit van het slib en heeft daarmee mogelijk invloed op de slibvergisting. Met behulp van modelberekeningen blijkt dat de met de poederkooldosering beoogde kwaliteitsverbetering van het effluent niet in het geding lijkt te komen.

In het Innovatieprogramma Microverontreinigingen (IPMV) van STOWA en het ministerie van Infrastructuur en Waterstaat worden diverse technologieën onderzocht voor de verwijdering van microverontreinigingen uit afvalwater. Een aantal van deze technologieën maakt gebruik van poederkool. Bij toepassing van poederkool eindigt deze in het spuislib van de rwzi, wat in Nederlandse zuiveringspraktijk grotendeels wordt vergist. Een van de mogelijke gevolgen van vergisting is dat de microverontreinigingen die in de waterlijn zijn geadsorbeerd aan het slib, in de sliblijn (tijdens het vergistingsproces) weer desorberen en via de rejectiewaterstroom weer in de waterlijn terecht komen. Dit zou theoretisch tot een verslechtering van de effluentkwaliteit kunnen leiden.

Al eerder is er onderzoek uitgevoerd naar poederkool in slib. STOWA rapporteerde in 2020 “Poederkool in slib: effect op de huidige en toekomstige slibeindverwerking” (STOWA 2020-34). Dat onderzoek richtte zich meer op de effecten van (nog) geadsorbeerde stoffen in de eindverwerking.

In het onderzoek dat in dit rapport wordt beschreven, is de invloed van poederkool-houdend slib voor de huidige en toekomstige mesofiele slibvergisting in beeld gebracht. Er zijn vooralsnog weinig literatuur en praktijkresultaten beschikbaar op dit onderwerp. Met de resultaten van een aantal lab- en pilotproeven zijn modelberekeningen uitgevoerd om de mogelijke gevolgen van vergisting van poederkool houdend slib te kwantificeren.

Met behulp van de modelberekeningen blijkt dat de terugvoer van gedesorbeerde microverontreinigingen verwaarloosbaar klein is, en dat de met de poederkooldosering beoogde kwaliteitsverbetering van het effluent niet in het geding komt.

Joost Buntsma
Directeur STOWA

MANAGEMENTSAMENVATTING

IS DE TERUGVOER VAN MICRO'S BIJ CENTRALE GISTING EEN SHOWSTOPPER VOOR DE TOEPASSING VAN PAK?

In dit rapport is onderzocht of de toepassing van poederkool in het actiefslib aanleiding kan geven tot een verhoogde interne belasting vanuit een slibgisting.

Dit zou bijvoorbeeld het geval kunnen zijn in het geval van een centrale gisting die gesitueerd is op een rwzi zonder PAK-dosering. Als op deze rwzi het spuislib wordt vergist van andere rwzi's waar wél PAK wordt gedoseerd, bestaat theoretisch de mogelijkheid dat deze in de gisting vrijkomen en naar de waterlijn van de centrale rwzi worden teruggevoerd. Dit zou voor de centrale rwzi kunnen leiden tot een verslechtering van de effluentkwaliteit.

Zoals op basis van de pilot- en labexperimenten verwacht werd zijn er met modelberekeningen geen situaties gevonden waar toepassing van PAK leidt tot een significante verhoging van de interne belasting vanuit een centrale gisting.

DUITS PILOTONDERZOEK EN NEDERLANDS LABONDERZOEK

In de literatuur is beperkt informatie beschikbaar over dit onderwerp. De meest representatieve data zijn gerapporteerd in een Duits onderzoek van 6 maanden door de universiteit van Stuttgart. Daarnaast is in Nederland door LeAF een aantal indicatieve labtesten uitgevoerd met verschillende combinaties van uitgestist slib, spuislib en beladen PAK, van rwzi's in Nederland en Duitsland. Deze labtesten blijken inderdaad een goede indicatie geven van de optredende effecten. De algemene trend hiervan komt overeen met de in Duitsland gevonden resultaten.

In het Duitse onderzoek is gemeten aan slechts vijf van de 19 gidsstoffen die in Nederland worden gebruikt om de verwijdering van microverontreinigingen te evalueren. In de Nederlandse labtesten zijn alle 19 gidsstoffen geanalyseerd. Om die reden is veel moeite gedaan om de resultaten van de Nederlandse indicatieve labtesten te vertalen naar kentallen die gebruikt kunnen worden in modelberekeningen.

Deze vertaling bleek mogelijk, maar hiervoor was een aantal aannames nodig die een significante invloed hebben op de uitkomsten.

MESOFIELE SLIBGISTING ZORGT VOOR INTERNE BELASTING VAN MICROVERONTREINIGINGEN - OOK ZONDER PAK

Een belangrijke bevinding in alle onderzoeken is dat de terugvoer van microverontreinigingen via slibgisting altijd plaatsvindt, ook als er geen PAK is gedoseerd. Onder gemiddelde omstandigheden wordt in het actiefslibstelsel van een rwzi een deel van de microverontreinigingen geadsorbeerd aan het slib. Door het vergisten van dit actiefslib komt een deel van deze verontreinigingen via het rejectiewater van slibontwatering weer terug naar de waterlijn; in het Duitse onderzoek bedroeg deze belasting maximaal 1,3% van de influentvracht (benzotriazool), in de Nederlands proeven was dit 3,8% (amisulpride).

TOEVOEGING VAN PAK HEEFT BEPERKTE EFFECTEN OP INTERNE BELASTING BIJ MESOFIELE GISTING

De toevoeging van poederkool blijkt hierop voor een aantal stoffen een beperkt positief effect te hebben (de terugvoer neemt af). In het Duitse onderzoek ging van twee gidsstoffen de terugvoer omhoog, en van drie stoffen ging de terugvoer omlaag. Van de eveneens gemeten röntgencontrastmiddelen ging de terugvoer omhoog, tot maximaal 0,6% van de influentvracht. In de Nederlandse proeven ging van twee stoffen de interne terugvoer omhoog, tot maximaal 3% van de influentvracht. Van alle overige 17 stoffen bleef de terugvoer gelijk of ging omlaag. De resterende terugvoer van de stoffen die verlaagden bedroeg nog maximaal 0,3%, voor benzotriazol.

MODELBEREKENINGEN VOLGENS VRACHTBENADERING

In dit onderzoek zijn de resultaten uit pilot- en labexperimenten met modelberekeningen vertaald naar verschillende scenario's. Vanuit de literatuur zijn er twee benaderingen bekend om dit te modelleren: de vrachtbenadering en de concentratiebenadering. De concentratiebenadering bleek minder geschikt te zijn.

CENTRALE VERGISTING LEIDT NIET TOT SIGNIFICANTE VERHOOGING VAN INTERNE BELASTING

Met de modelberekeningen is doorgerekend wat er gebeurt als een of meerdere rwzi's met PAK dosering hun spuislib/PAK-mengsel mesofiel vergisten op een centrale rwzi zonder PAK-dosering. De toevoeging van spuislib met beladen PAK leidt voor 17 stoffen tot een kleine verlaging van de interne belasting (enkele tienden van een procent), en voor 2 stoffen tot een kleine verhoging (eveneens enkele tienden van een procent). Dit wordt beschouwd als een niet relevante bijdrage.

BEGRIPPEN EN AFKORTINGEN

Adsorptie	Proces waarbij stoffen overgaan van opgelost naar vaste fase
Desorptie	Proces waarbij stoffen vanuit de vaste fase teruggaan in oplossing
Mesofiele gisting	Gistingsproces bij een temperatuur van 33-35 °C
PAC	Engelse afkorting voor PAK, Powdered Activated Carbon
PACAS	Powdered Activated Carbon in Activated Sludge, PAC in Actiefslib; benaming van het zuiveringsproces waarbij poederkool wordt gedoseerd in het actiefsibproces; de poederkool wordt ingevangen in het slib en afgevoerd met het spuslib.
PAK	Poeder Actiefkool
PS	Primairslib
r.g.	Rapportagegrens; bij gehalten lager dan r.g. wordt de concentratie door het lab niet meer gerapporteerd.
Resorptie	Proces waarbij gedesorbeerde stoffen opnieuw adsorberen
SS	Spuslib
TDH	Thermische Druk Hydrolyse. Voorbehandelingstechniek voor met name biologisch spuslib. Het gaat om een thermische behandeling (bij temperaturen tussen 120 en 160 °C) en een drukbehandeling, met drukken tot 6 bar.
Thermofiele gisting	Gistingsproces bij een temperatuur van circa 55 °C

DE STOWA IN HET KORT

STOWA is het kenniscentrum van de regionale waterbeheerders (veelal de waterschappen) in Nederland. STOWA ontwikkelt, vergaart, verspreidt en implementeert toegepaste kennis die de waterbeheerders nodig hebben om de opgaven waar zij in hun werk voor staan, goed uit te voeren. Deze kennis kan liggen op toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied.

STOWA werkt in hoge mate vraaggestuurd. We inventariseren nauwgezet welke kennisvragen waterschappen hebben en zetten die vragen uit bij de juiste kennisleveranciers. Het initiatief daarvoor ligt veelal bij de kennisvragende waterbeheerders, maar soms ook bij kennisinstellingen en het bedrijfsleven. Dit tweerichtingsverkeer stimuleert vernieuwing en innovatie.

Vraaggestuurd werken betekent ook dat we zelf voortdurend op zoek zijn naar de 'kennisvragen van morgen' – de vragen die we graag op de agenda zetten nog voordat iemand ze gesteld heeft – om optimaal voorbereid te zijn op de toekomst.

STOWA ontzorgt de waterbeheerders. Wij nemen de aanbesteding en begeleiding van de gezamenlijke kennisprojecten op ons. Wij zorgen ervoor dat waterbeheerders verbonden blijven met deze projecten en er ook 'eigenaar' van zijn. Dit om te waarborgen dat de juiste kennisvragen worden beantwoord. De projecten worden begeleid door commissies waar regionale waterbeheerders zelf deel van uitmaken. De grote onderzoekslijnen worden per werkveld uitgezet en verantwoord door speciale programmacommissies. Ook hierin hebben de regionale waterbeheerders zitting.

STOWA verbindt niet alleen kennisvragers en kennisleveranciers, maar ook de regionale waterbeheerders onderling. Door de samenwerking van de waterbeheerders binnen STOWA zijn zij samen verantwoordelijk voor de programmering, zetten zij gezamenlijk de koers uit, worden meerdere waterschappen bij één en het zelfde onderzoek betrokken en komen de resultaten sneller ten goede aan alle waterschappen.

De grondbeginselen van STOWA zijn verwoord in onze missie:

Het samen met regionale waterbeheerders definiëren van hun kennisbehoeften op het gebied van het waterbeheer en het voor én met deze beheerders (laten) ontwikkelen, bijeenbrengen, beschikbaar maken, delen, verankeren en implementeren van de benodigde kennis.

VRIJKOMEN VAN MICROVERONTREINIGINGEN BIJ VERGISTING VAN ZUIVERINGSSLIB MET PAK

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	MANAGEMENTSAMENVATTING	
	BEGRIPPEN EN AFKORTINGEN	
	DE STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
	1.1 Aanleiding	1
	1.2 Doelstelling en afbakening	1
	1.2.1 Doelstelling	1
	1.2.2 Afbakening	3
	1.3 Aanpak en leeswijzer	3
2	INVENTARISATIE EN SELECTIE DATASETS	4
	2.1 Geraadpleegde bronnen	4
	2.1.1 Wetenschappelijk literatuur	4
	2.1.2 Resultaten van gistingsproeven	4
	2.1.3 Interviews met experts	4
	2.2 Gedrag van microverontreinigingen in gisting	4
	2.3 Vrachtbenadering en Concentratiebenadering	5
	2.4 Aanpak selectie van datasets	6
3	INTERPRETATIE VAN RESULTATEN UIT LITERATUUR	7
	3.1 Gistingsproeven in Duitsland	7
	3.1.1 Resultaten van het Duitse onderzoek - vrachtbenadering	8
	3.1.2 Resultaten van het Duitse onderzoek - concentratiebenadering	9
	3.2 Gistingsproeven in Nederland	9
	3.2.1 Resultaten van Nederlandse proeven - vrachtbenadering	12
	3.2.2 Resultaten van Nederlandse proeven - concentratiebenadering	12
	3.3 Resultaten van meetcampagne op RWZI Echten	13
	3.4 Labproef met Thermische Druk Hydrolyse	14

4	OPZET MODELBEREKENINGEN	16
4.1	Door te rekenen invloedsfactoren	16
4.2	Configuraties waarover literatuur beschikbaar is	17
4.3	Overige uitgangspunten	18
	<i>4.3.1 Gebruikte gegevens</i>	19
4.4	Aanpak modelberekeningen	19
	4.4.1 Methode 1: vrachtbenadering	19
	4.4.2 Methode 2: concentratiebenadering	20
5	RESULTATEN VAN MODELBEREKENINGEN	21
5.1	Aandeel micro's dat vrijkomt na vergisting	21
5.2	Referentiesituatie	22
5.3	Invloed verschillende factoren	22
	5.3.1 Invloed te vergisten slib	22
	5.3.2 Invloed temperatuur slibgisting	22
	5.3.3 Invloed thermische voorbehandeling slib	23
	5.3.4 Invloed metaalzoutdosering	23
	5.3.5 Invloed PAK dosering	23
	5.3.6 Invloed schaalgrootte	24
5.4	Concentratiebenadering	26
	5.4.1 Mesofiele gisting	26
	5.4.2 Thermofiele gisting	26
5.5	Discussie	27
	5.5.1 Onzekerheden bij het opstellen van de modelberekeningen	27
	5.5.2 Verschil tussen vrachtbenadering en concentratiebenadering	27
	5.5.3 Verschil tussen mesofiel en thermofiel	28
	5.5.4 Dynamiek van desorptie en resorptie in relatie tot herkomst van kool en slib	28
	5.5.5 Candesartan	29
	5.5.6 Nageschakelde PAK-dosering versus PACAS	29
6	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	30
6.1	Algemeen	30
6.2	Conclusies per onderzoeksvraag	30
6.3	Kennishiaten en vervolgonderzoek	31
7	BIBLIOGRAFIE	32
BIJLAGE 1	OVERZICHT ZOEKTERMEN	33
BIJLAGE 2	TOELICHTING TOETSINGSKADER	34
BIJLAGE 3R	ESULTATEN BEOORDELING DATASETS	36
BIJLAGE 4	UITGANGSPUNTEN MODELBEREKINGEN	41
BIJLAGE 5	TESTRESULTATEN ECHTEN	44

1

INLEIDING

1.1 AANLEIDING

De verwijdering van organische microverontreinigingen uit afvalwater krijgt steeds meer aandacht en de komende jaren worden vanuit het “Innovatieprogramma microverontreinigingen uit rwzi-afvalwater” diverse projecten gerealiseerd. Bij deze installaties worden diverse technologieën toegepast. Eén van de technologieën die kan worden toegepast is de dosering van poederkool in het actiefslibstelsysteem (PACAS) of dosering van poederkool in een deel van het effluent (nageschakeld). De slibstromen met daarin het gedoseerde en ingevangen poederkool die hierbij vrijkomen kunnen direct worden ontwaterd of eerst worden vergist. Voor mogelijk verdere toepassing van deze technologie is onder andere inzicht gewenst in wat de invloed is van slibgisting op het mogelijk weer vrijkomen van microverontreinigingen die aan slib en/of poederkool zijn geabsorbeerd.

1.2 DOELSTELLING EN AFBAKENING

1.2.1 DOELSTELLING

Het doel van dit onderzoeksrapport is om vast te stellen in hoeverre het vrijkomen van organische microverontreinigingen (micro's) bij vergisting impact heeft op het zuiveringsrendement voor micro's van de gehele zuivering. Om dit doel te bereiken zijn de volgende onderzoeksvragen onderzocht:

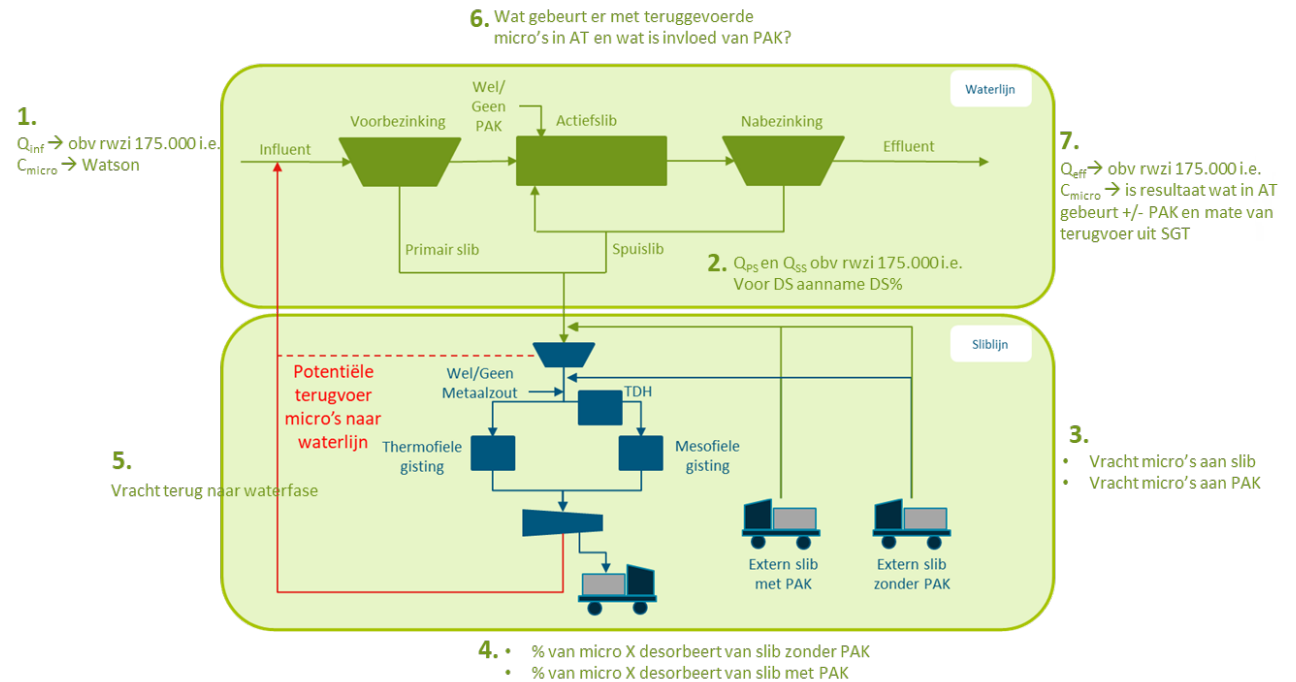
1. Welke micro's komen vrij, en wat is daarin de bandbreedte, omvang en nauwkeurigheid?
2. Welke gidsstoffen komen vrij en wat is daarin de bandbreedte, omvang en nauwkeurigheid?
3. Kunnen de verschillen verklaard worden op basis van stoffeigenschappen?
4. Hoe verhoudt een interne terugvoer van micro's zich tot de aanvoer via influent bij verschillende gistingsconfiguraties?

Om deze vragen te kunnen beantwoorden is gekeken naar welke mechanismen een rol kunnen spelen bij het vrijkomen van micro's in de slibgisting en vandaar uit te kijken naar de invloed van:

- De te vergisten slibstroom: primair slib, secundair slib zonder of met poederkool
- Temperatuur: mesofiele of thermofiele gisting
- Slibvoorbehandeling: wel of geen voorbehandeling met thermische druk hydrolyse
- Metaalzouten: wel of geen dosering van metaalzouten op de gisting
- Schaalgrootte: decentraal (alleen eigen slib) of centraal (met slib van andere zuiveringen)

Hierbij is het volgende model gehanteerd, zie onderstaande figuur. Aan de hand van de nummers 1. tot en met 7. wordt verder toegelicht hoe de vraagstelling is uitgewerkt.

FIGUUR 1 VISUALISERING VAN EEN INTERNE BELASTING MET MICROVERONTREINIGINGEN VANUIT DE SLIBGISTING



1. Met het influent wordt een zekere vrucht microverontreinigingen aangevoerd. In dit onderzoek wordt gefocust op stoffen die niet biologisch afbreken in de waterlijn, maar die aan slib en/of PAK adsorberen.
2. Vanuit de waterlijn zal een deel van de microverontreinigingen adsorberen aan primairslib en spuislib. Als in de beschouwde rwzi PAK wordt gedoseerd, zal tevens een deel van de medicijnresten adsorberen aan de PAK.
3. Het primairslib en het spuislib (inclusief de gedoseerde PAK) wordt naar de slibvergisting gebracht, met het totaal van de daaraan geadsorbeerde microverontreinigingen.
4. In de gisting vinden allerlei processen plaats, die uiteindelijk kunnen resulteren in desorptie van microverontreinigingen vanuit het slib en de PAK.
5. Deze gedesorbeerde verbindingen komen terecht in de waterfase en worden in de ontwatering gescheiden van het slib en teruggevoerd naar de waterlijn.
6. Vervolgens worden deze stoffen in de waterlijn weer blootgesteld aan nieuw slib en PAK, zodat een deel opnieuw adsorbeert.
7. De resultante van alle voorgaande processen leidt tot een zekere effluentkwaliteit.

Het voorliggende onderzoek gaat over de punten 1 tot en met 5, omdat er geen literatuur gevonden is over de punten 6 en 7, de impact van interne belasting op de effluentkwaliteit. Merk op dat in bovenstaande beschrijving telkens gesproken wordt over vruchten. Behalve deze vruchtbenadering is ook een concentratiebenadering mogelijk, deze wordt nader toegelicht in hoofdstuk 3.

1.2.2 AFBAKENING

In dit onderzoeksrapport zijn de volgende aspecten niet meegenomen:

- Invloed van toepassing Ephyra®
- Vrijkomen van micro's bij deelstroomprocessen zoals bijvoorbeeld systemen met de Anammox bacterie.
- Vrijkomen van micro's bij (gravitaire en mechanische) indikking
- Complete scan van mogelijke stoffen die vrijkomen bij toepassing van slibgisting
- Compleet in kaart brengen van alle mogelijke wijzen van bedrijfsvoering van de slibgisting en de invloed hiervan op het vrijkomen van micro's in de slibgisting.

1.3 AANPAK EN LEESWIJZER

Om tot goede antwoorden te komen is een hoge kwaliteit van data nodig om betrouwbare uitkomsten te krijgen. In het onderzoek is daarom veel aandacht besteed aan het beoordelen van beschikbare datasets. De wijze waarop deze inventarisatie en selectie is uitgevoerd is beschreven in hoofdstuk 2. Aan de hand van deze inventarisatie en selectie is duidelijk gemaakt welke vragen (varianten) beantwoord kunnen worden en waar nog kennishiaten liggen voordat vragen beantwoord kunnen worden. In hoofdstuk 3 zijn de resultaten van in de literatuur beschreven gistingsexperimenten geanalyseerd zodat besloten kan worden hoe deze te gebruiken zijn in de modelberekeningen. In hoofdstuk 4 is toegelicht hoe de modelberekeningen zijn uitgevoerd en hoofdstuk 5 presenteert de resultaten van de modelberekening inclusief een discussie daarvan van. Hoofdstuk 6 vat de conclusies samen.

2

INVENTARISATIE EN SELECTIE DATASETS

2.1 GERAADPLEEGDE BRONNEN

2.1.1 WETENSCHAPPELIJK LITERATUUR

Om invulling te kunnen geven aan de te beantwoorden vragen zijn betrouwbare datasets van groot belang. Voor de inventarisatie van de datasets is gekeken naar de literatuur uit Duitsland en Zwitserland. Aanvullend hierop is de Nederlandse en Engelse wetenschappelijke literatuur geraadpleegd met de zoekmachines van Science Direct en Scholar Google. Het literatuuroverzicht is opgenomen in hoofdstuk 7. De gebruikte zoektermen zijn opgenomen in bijlage 1.

2.1.2 RESULTATEN VAN GISTINGSPROEVEN

In Duitsland zijn op de rwzi Mannheim door de universiteit Stuttgart langdurige proeven gedaan met de vergisting van slib met beladen actiefkool. Ook in Nederland zijn proeven uitgevoerd waarin thermofiele en mesofiele gisting van slib met beladen actiefkool is getest. Verder zijn metingen verricht aan de effecten van thermische drukhydrolyse (TDH). De resultaten van deze testen zijn beoordeeld in hoofdstuk 3 en voor zover bruikbaar verwerkt in de modelberekeningen van hoofdstuk 4 en 5.

2.1.3 INTERVIEWS MET EXPERTS

Om de meest recente inzichten in dit onderwerp op te halen is aanvullend op het literatuuronderzoek een interview gehouden met twee experts uit het Duitse taalgebied: dr. Adriano Joss, van het EAWAG en dr. Dipl. Ing. Steffen Metzger, voormalig onderzoeker bij het Kompetenzzentrum Baden Württemberg, thans werkzaam bij Weber Ingenieure. Zowel door de heer Joss als de heer Metzger is in het verleden, onafhankelijk van elkaar, onderzoek gedaan naar het lot van aan PAK geadsorbeerde micro-verontreinigingen in de slibgisting. Deze onderzoeken vonden plaats in de periode 2010-2015. Met beide heren zijn de resultaten van de door Leaf uitgevoerde onderzoeken uit 2020 en 2021 besproken, waarbij tevens is besproken of er sinds 2015 nieuwe inzichten zijn ontstaan. Startpunt bij deze bespreking was de conclusie die getrokken is in het onderzoek van Meckes (Meckes, et al, 2014): ‘er zijn dus geen praktijkrelevante veranderingen vastgesteld in de interne belasting van het afvalwaterzuiveringssysteem met microverontreinigingen bij gebruik van actieve kool in poedervorm.’

2.2 GEDRAG VAN MICROVERONTREINIGINGEN IN GISTING

De volgende mechanismes worden beschreven in de literatuur of zijn door de geïnterviewde experts benoemd:

- biotransformatie – microbiële afbraak
 - Taboada *et al.* (2019) stelt dat sommige organische microverontreinigingen biotransformatie ondergaan tijdens mesofiele vergisting, maar dat thermische hydrolyse voorbehandeling hier geen effect op heeft⁷thermal hydrolysis (TH).
 - Gonzalez *et al.* (2016) en Carballa *et al.* (2016) stelt ook dat biotransformatie microverontreiniging specifiek is en dat proces parameters van de gisting hier geen invloed op hebben^{6,9}.

- Reyes-Contreras *et al.* (2018) en Zhang & Li (2018) stellen het tegenovergestelde; dat een slibvoorbehandeling zoals thermische hydrolyse de biotransformatie van microverontreinigingen kan verbeteren door het vergroten van hun toegankelijkheid^{10,11,1}. Op dit punt is de literatuur dus tegenstrijdig.
- Samaras *et al.* (2014) stelt dat de microverontreinigingen die zij onderzocht hebben (diclofenac, ibuprofen, naproxen en ketoprofen) biotransformatie ondergaan, alleen noemen zij het microbiële afbraak. Dit afbraakpercentage is gelijk voor thermofiele en mesofiele vergisting⁵.
- Diaz *et al.* (2020) stelt dat thermische hydrolyse voorbehandeling een verhoogde verwijdering microverontreinigingen krijgt, maar dat er niet geconcludeerd kan worden of het door thermische degradatie komt of door vergassing.
- Candesartan en andere -sartanen (valsartan, irbesartan) hebben allerlei metabolieten die 'heen en weer gaan van de metaboliet naar de moedercomponent en vice versa'. Dit bemoeilijkt de interpretatie van gistingproeven voor deze stoffen. (Joss, Metzger).
- desorptie:
 - Metzger en Joss geven aan dat uit vergistingsproeven blijkt dat micro's die aan het slib geadsorbeerd waren (deels) weer in oplossing komen, zowel van slib zónder PAK als slib mét PAK. Aangenomen wordt dat dit komt doordat de biomassa waaraan de microverontreinigingen geadsorbeerd waren, in de gisting wordt afgebroken, waarna deze weer in oplossing gaan. Hoewel dit strikt genomen geen desorptie genoemd moet worden (het adsorptieoppervlak is eenvoudigweg 'verdwenen') wordt in het verdere rapport dit verschijnsel gemakshalve toch aangeduid met desorptie.
 - bij toepassing van TDH (Cambi) komt veel DOC (dissolved organic carbon) vrij; mogelijk heeft dit een negatief gevolg als deze DOC concurreert met adsorptie plekken op het aanwezige PAK en kunnen daardoor reeds geadsorbeerde micro's weer desorberen (Joss, Metzger).
 - de hoge concentraties DOC in het rejectiewater na toepassing van TDH kunnen een obstakel zijn om de mogelijk aanwezige micro's met PAK of ozon te verwijderen (Joss, Metzger).
- adsorptie en resorptie:
 - Metzger en Joss geven aan dat PAK in de gisting zijn adsorptiecapaciteit behoudt voor een aantal stoffen. Voor die stoffen is de aanwezigheid van PAK in de gisting positief, en zorgt het voor een verdere verlaging van de concentraties in de waterfase.

2.3 VRACHTBENADERING EN CONCENTRATIEBENADERING

In het verloop van het onderzoek werd duidelijk dat de terugvoer kan worden berekend vanuit een vrachtbenadering of een concentratiebenadering, deze twee begrippen worden hier kort toegelicht.

De vrachtbenadering gaat uit van de totaal aan slib en PAK geadsorbeerde vracht die in de gisting wordt ingebracht. De terugvoer naar de waterlijn wordt gerelateerd aan deze vracht. Vanuit dit percentage kan geëxtrapoleerd worden naar andere gistingen. Zolang bekend is of berekend kan worden hoeveel geadsorbeerde stoffen in de gisting terecht komen kan ook berekend worden welk deel hiervan wordt teruggevoerd naar de waterlijn.

1 De dataset van Reyes-Contreras is niet meegenomen, zij beschrijven een thermofiele voorbehandeling van 55°C waarna mesofiel vergist wordt. De dataset van Zhang & Li is niet meegenomen, zij toetsen stoffen die niet overeenkomen met onze gidsstoffen.

De concentratiebenadering gaat uit van de samenstelling van de waterfase (het centraat) van de gisting aan het eind van het gistingproces en na de slibontwatering. Als vervolgens de hoeveelheid centraat bekend is kan berekend worden welke vracht medicijnresten teruggevoerd wordt naar de waterlijn.

2.4 AANPAK SELECTIE VAN DATASETS

Om de beschikbare datasets te beoordelen is een toetsingskader opgesteld. Het toetsingskader is opgesteld waarmee er data is toegelaten dan wel uitgesloten. Zo wordt de belangrijkste valkuil bij modelberekeningen vermeden; garbage in → garbage out. Het toetsingskader is een praktisch instrument waarmee getoetst is of datasets voldoen aan bepaalde kwaliteitscriteria én of de risico's voldoende in beeld zijn/beperkt zijn. Het toetsingskader en de toepassing ervan op de datasets is opgenomen in Bijlage 2 en 3. Slechts twee onderzoeken bevatten relevante data, met potentieel bruikbare resultaten, namelijk het onderzoek op rwzi Mannheim (verder aangeduid met Duitse onderzoek, D) en de gistingproeven door Leaf uitgevoerd, (verder aangeduid met Nederlands onderzoek, NL). De samenvatting van het voor beide onderzoeken ingevulde toetsingskader is gepresenteerd in onderstaand overzicht.

TABEL 1 SAMENVATTING VAN INGEVULD TOETSINGSKADER VOOR HET GEBRUIKTE DUITSE EN NEDERLANDSE GISTINGSONDERZOEK

Aspecten	Onderzoek in Duitsland	Onderzoek in Nederland
Lab/full scale	Labschaal	Labschaal
Duur van de proef	185 dagen	24 dagen
Opzet gistingproef	Twee parallelle tanks à 250 L	Twee parallelle tanks à 2 L
Herkomst spuislub	rwzi Stuttgart	rwzi Arnhem en rwzi Oijen
Herkomst PAK	rwzi Stuttgart	rwzi Dülmen
Belading PAK	Volledig beladen	Deels beladen
Methode	5 maal per week gevoed	3 maal per week gevoed
Geanalyseerde gidsstoffen	Carbamezepine, diclofenac, metoprolol, sulfamethoxazol, benzotriazol	Alle 19 ²
Rapportagegrens	0,1 µg/l	0,1 µg/l
Verder geanalyseerde stoffen	Ibuprofen, amidotrizoïnezuur, iohexol, iomeprol, iopamidol, iopromide.	-
Bijdrage van dataset aan massabalans – vrachtbenadering	Bruikbaar	Niet direct bruikbaar
Bijdrage van dataset aan massabalans – concentratiebenadering	Bruikbaar	Bruikbaar

2 carbamazepine, propranolol, trimethoprim, metoprolol, benzotriazol, mengsel van 4-methylbenzotriazol/5-methylbenzotriazol, hydrochloorthiazide, sulfamethoxazol, diclofenac, clarithromycine, sotalol, amisulpride, azithromycin, candesartan, citalopram, furosemide, gabapentine, ibersartan en venlafaxine.

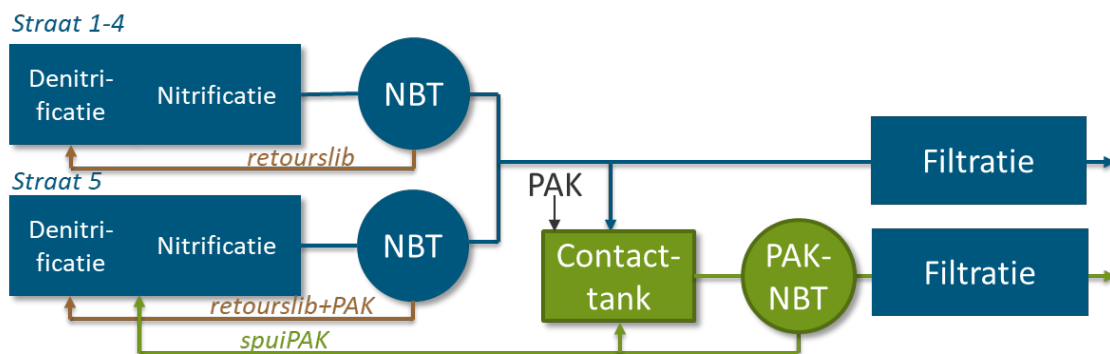
3

INTERPRETATIE VAN RESULTATEN UIT LITERATUUR

3.1 GISTINGSPROEVEN IN DUITSLAND

De rwzi Mannheim heeft vijf identieke straten, en hier is onderzocht hoe een vijfde van de effluentstroom behandeld kan worden in een nageschakelde poederkooldosering, bestaande uit een contacttank en bezinkstap. De voeding van deze nageschakelde PAK-contacttank werd genomen uit het gecombineerde effluent van de vijf actiefslibraten samen, zie ook Figuur 2 (de voorbezinktanks zijn niet ingetekend). De spui-PAK van deze proef werd teruggevoerd naar één van de vijf actiefslibraten.

FIGUUR 2 TECHNOLOGISCHE SETUP VAN POEDERKOOLOPROEF OP RWZI MANNHEIM



Voor het onderzoek naar interne belasting via de slibverwerking werden twee gistingstanks tegelijkertijd getest. De ene gistingstank werd gevoed met een mengsel van primair slib en retourslib uit de straten 1-4, de andere met een mengsel van primair slib en retourslib uit straat 5. In deze proef werden tien stoffen in de waterfase van de slibben geanalyseerd, waarvan er vijf ook op de Nederlandse gidsstoffenlijst staan: benzotriazool, carbamazepine, diclofenac, metoprolol en sulfametoazol. Tijdens de gistingstankproef werd in de contacttank 10 mg PAK gedoseerd per liter aangevoerd effluent. Voor de interpretatie van de resultaten is door de onderzoekers een aantal zaken uitgerekend:

- De aanvullende verwijdering van microverontreinigingen in de actiefslibtank; deze was behalve voor ibuprofen (die geen extra verwijdering had) voor alle 9 andere stoffen significant: na de actiefslibtank lagen de concentraties van deze stoffen 7 tot 29% lager dan in de andere vier actiefslibtanks.
- De concentratie van microverontreinigingen in de waterfase van primairslib.
- De belading van PAK in de nageschakelde contacttank.
- De belading van PAK in de actiefslibtank.
- Het PAK-aandeel van het slib dat aan de gistingstank werd gevoerd.

De proef werd uitgevoerd met twee gistingstanks van elk 250 liter bij een temperatuur van 37 graden Celsius. De gistingen werd gedurende een periode van 6 maanden op werkdagen dagelijks gevoed, resulterend in een gistingstijd van 22 dagen. Voor de bepaling van het verloop van microverontreinigingen werd de waterfase van het uitgegiste slib geanalyseerd, waarbij telkens van drie dagen mengmonsters gemaakt werden.

3.1.1 RESULTATEN VAN HET DUITSE ONDERZOEK - VRACHTBENADERING

Voor benzotriazool en diclofenac waren de concentraties in het uitgegiste slib van beide reactoren vrijwel gelijk. Voor carbamazepine was de concentratie in de gisting met PAK lager (0,1 µg/l met PAK, 0,5 µg/l zonder PAK) en voor metoprolol zelfs veel lager (0,2 µg/l met PAK, 3 µg/l zonder PAK). In dit onderzoek is ook een viertal contrastmiddelen geanalyseerd. Voor elk van deze stoffen was in de gisting met PAK een (licht) verhoogde concentratie te zien, met stijgingen variërend van 1 tot 5 µg/l bij concentraties van 0,2 tot 3 µg/l in de gisting zonder PAK.

Het onderzoek op de rwzi Mannheim presenteert de desorptie vanuit een vrachtbenadering, als fractie van de totaal aan slib en het PAK geadsorbeerde verontreinigingen, zie hiervoor Tabel 2 waarin de onderzochte gidsstoffen zijn overgenomen. Interessant hierbij is dat de absolute hoeveelheden gedesorbeerde benzotriazool en diclofenac in beide reactoren ongeveer gelijk is. De onderzoekers vermoeden daarom dat deze desorptie niet zozeer van het PAK afkomstig is, maar van het spuislib. Dit impliceert overigens dat voor deze stoffen de adsorptie in de actiefslibtank én resorptie in de gisting niet veranderen door toevoeging van PAK.

TABEL 2 DE MATE WAARIN GIDSSTOFFEN DESORBEREN IN GISTING MET PAK EN ZONDER PAK, ALS PERCENTAGE VAN DE TOTAAL AAN PAK GEADSORBEERDE VERONTREINIGINGEN (METZGER ET AL, 2013)

Stofnaam	desorptie in gisting met PAK, (percentage van totaal aan PAK geadsorbeerde vracht) (%)
Benzotriazool	2,7
Carbamazepine	-0,5
Diclofenac	0,9
Metoprolol	-0,5
Sulfamethoxazol	-0,7

TABEL 3 DE MATE WAARIN DE CONCENTRATIE IN DE WATERFASE VERANDERT TIJDENS VERGISTING VAN SPUISLIB ZONDER PAK, ALS PERCENTAGE VAN DE BEGINCONCENTRATIE (METZGER ET AL, 2013)

Stofnaam	desorptie in gisting zonder PAK, (percentage van totale concentratie in waterfase van aangevoerd slib) (%)
Benzotriazool	328
Carbamazepine	- 23,6
Diclofenac	100
Metoprolol	-10,5
Sulfamethoxazol	- 65

Op basis van de vrachtbenadering wordt vastgesteld dat de netto impact van toevoeging van PAK positief is. Bij de dosering van PAK wordt in de waterlijn een groter deel van de aangevoerde microverontreinigingen vastgelegd, hierdoor is de procentuele desorptie veel lager ten opzichte van de actiefslibstraten waar geen PAK werd gedoseerd.

3.1.2 RESULTATEN VAN HET DUITSE ONDERZOEK - CONCENTRATIEBENADERING

Met de gevonden concentraties in de waterfase van het uitgegiste slib is voor de rwzi Mannheim uitgerekend welke terugbelasting plaatsvindt bij terugvoer van centraat (de waterfase van uitgegiste slib) naar de waterlijn, zie Tabel 4. Voor één van de gidsstoffen, diclofenac is daarbij gevonden dat de terugbelasting vanuit de gisting met PAK iets *hoger* is (20 mg/dag) dan de belasting vanuit de gisting zonder PAK. Voor carbamazepine en metoprolol is de terugbelasting vanuit de gisting met PAK *lager* dan vanuit de gisting zonder PAK; respectievelijk 50 mg/d en 250 mg/d.

TABEL 4 DE MATE WAARIN GEDESORBEERDE GIDSSTOFFEN ZORGEN VOOR EEN INTERNE BELASTING VAN DE WATERLIJN (METZGER ET AL, 2013)

Stofnaam	Vracht uit gisting met PAK (g/d)	Interne belasting uit gisting met PAK als % van influentbelasting	Vracht uit gisting zonder PAK (g/d)	Interne belasting uit gisting zonder PAK als % van influentbelasting
Benzotriazol	5,62	1,28	5,67	1,29
Carbamazepine	0,02	0,2	0,07	0,71
Diclofenac	0,60	1,44	0,58	1,39
Metoprolol	0,04	0,09	0,31	0,70
Sulfamethoxazol	0,01	0,08	0,01	0,08
Niet-gidsstoffen				
Ibuprofen	0,30	0,14	0,93	0,42
Amidotrizoïnezuur	0,52	0,59	0,31	0,35
Iohexol	0,01	0,03	0,01	0,03
Iomeprol	0,38	0,06	0,12	0,02
Iopamidol	0,56	0,17	0,04	0,01
Iopromid	0,15	0,06	0,04	0,02

De stof waarbij sprake is van de grootste terugvoer, diclofenac, geeft een verhoging van 1,44% ten opzichte van de met het influent aangevoerd hoeveelheid diclofenac.

De hoofdconclusies van het onderzoek op de rwzi Mannheim luiden als volgt:

- in absolute zin verschillen de concentraties in beide reactoren niet heel veel
- de mate van desorptie bedraagt op zijn meest enkele procenten van de aan de PAK (maar ook aan slib) geadsorbeerde gidsstoffen.
- als met de samenstelling en het potentieel volume van centraat de vrachten worden uitgerekend die naar de waterlijn worden teruggevoerd, bedraagt dit maximaal 1,44% van de reeds in influent aanwezige vracht.

Voor de onderzoekers is dit reden om te concluderen dat 'er geen praktijkrelevante veranderingen in de terugvoer van geadsorbeerde microverontreinigingen vastgesteld is'. Hiermee is bedoeld dat er zowel desorptie als resorptie optreedt, maar dat de resulterende concentraties geen relevante effecten hebben op bijvoorbeeld de effluentkwaliteit.

3.2 GISTINGSPROEVEN IN NEDERLAND

In Nederland is in zomer 2021 in opdracht van de waterschappen Aa en Maas, Rivierenland en het hoogheemraadschap van Rijnland door Leaf een aantal labschaal gistingproeven uitgevoerd. Hierbij is in een relatief korte tijd (24 dagen) een indicatie verkregen van de mate waarin desorptie optreedt bij mesofiele en thermofiele gisting, met en zonder toevoeging van beladen PAK. De beladen PAK is hierbij opgehaald uit Duitsland, op de rwzi Dülmen, waar een nageschakelde poederkooldosering is geïnstalleerd, vergelijkbaar met de PAK-dosering op rwzi Mannheim.

De proeven zijn uitgevoerd in gistingsreactoren met een inhoud van circa 2 liter. De proeven zijn gestart met een mengsel van uitgestist slib en beladen (onvergiste) poederkool. Driemaal per week werden de gistingen gevoed met een mengsel van primairslib en spuislib van een rwzi, en het beladen PAK uit de rwzi Dülmen, zie ook Tabel 5.

TABEL 5 HERKOMST EN SAMENSTELLING VAN SLIB EN PAK IN NEDERLANDSE GISTINGSPROEVEN

	Test mesofiele gisting	Test thermofiele gisting
Digestaat (entslib)	<ul style="list-style-type: none"> • Uitgestist slib van mesofiele gisting op rwzi Arnhem • retourPAK uit Dülmen 	<ul style="list-style-type: none"> • Uitgestist slib van thermofiele gisting op rwzi Den Bosch (waar o.a. slib van rwzi Oijen wordt vergist) • retourPAK uit Dülmen
Voeding - mengsel van primairslib en spuislib	Slib van rwzi Arnhem	Slib van rwzi Oijen
Voeding van beladen PAK	RetourPAK van rwzi Dülmen	RetourPAK van rwzi Dülmen

Bij de interpretatie van gistingsproeven dient rekening te worden gehouden met de volgende drie punten:

1. De verhouding slib/PAK is niet representatief

In Tabel 6 is weergegeven hoeveel slib in de proeven is gebruikt, evenals de hoeveelheden PAK. Om de resultaten te kunnen gebruiken voor een modelberekening op basis van vrachten, is het van belang om vast te stellen van hoeveel slib en PAK (en hieraan geadsorbeerde micro's) er omgerekend op basis van inwonereenheden zijn aangevoerd. Uitgaand van een voor Nederland gemiddelde slibproductie van 35 gram per ie per dag, en een gemiddelde afbraak van 45% bij mesofiele gisting en 50% bij thermofiele gisting kan berekend worden hoeveel ie-equivalenten aan slib in beide reactoren is geënt en gevoed. Ook voor de PAK kan deze berekening gemaakt worden, uitgaand van een dosering van 10 mg/l (de dosering in Dülmen) en een afvalwaterproductie van 180 liter per persoon per dag. Zo blijkt dat bijvoorbeeld in de mesofiele testen relatief meer kool (5,5 i.e.) dan slib (2,4 i.e.) is gebruikt in de gistingsproeven, dit verhoogt de vracht aangevoerde microverontreinigingen naar de gisting, met circa 100%.

TABEL 6 GEBRUIKTE HOEVEELHEDEN SLIB EN PAK IN DE GISTINGSPROEVEN EN DE DAARUIT BEREKENDE INWONER-EQUIVALENTEN

Matrix	test mesofiele gisting	test thermofiele gisting
Starthoeveelheid uitgestist slib (gram DS)	25,0 \approx 1,3 i.e.	48,8 \approx 2,8 i.e.
Totale voeding van onvergist slib (gram DS)	38,3 \approx 1,1 i.e.	76,4 \approx 2,2 i.e.
Starthoeveelheid PAK (gram PAK)	3,9 \approx 2,2 i.e.	7,7 \approx 4,3 i.e.
Totale voeding PAK (gram PAK)	6,0 \approx 3,3 i.e.	12,0 \approx 6,7 i.e.

2. Het gebruikte poederkool was nog niet volledig beladen.

Het poederkool is genomen uit de spuikoolleiding, die het beladen poederkool vanuit de contacttank terugvoert naar de actiefslibtank waar het verder beladen wordt. Zoals uit het Duitse onderzoek blijkt, vindt in de beluchting nog een aanvullende PAK-belading plaats waarmee de effluentconcentraties tussen 7 en 29% verlaagd worden, afhankelijk van de stof. Hiermee is de potentieel te desorberen hoeveelheid microverontreinigingen die in de gistingsproef wordt ingebracht, lager dan in de praktijk.

3. Het PAK gehalte in het spuiPAK is lager dan aangenomen werd

Aangenomen werd dat het organische drogestofgehalte een goede maat is voor het gehalte poederkool in de spuiPAK. Zoals de onderzoekers aangeven is dit mogelijk een onderschatting, dit is bevestigd door het onderzoek in Mannheim. Dit betekent dat de aangevoerde vracht aan geadsorbeerde microverontreinigingen overschat is, er zat immers minder PAK in het mengsel dan aangenomen werd.

Deze drie effecten bij elkaar opgeteld betekent ruwweg dat op vrachtbasis ongeveer 50 tot 70% 'te veel' geadsorbeerde micro's is toegevoegd in de experimenten. Dit kan als een pré beschouwd worden voor de labproef, eventuele desorptie zou hierdoor versterkt moeten worden.

In dit onderzoek zijn alle gidsstoffen geanalyseerd. De overlap met de bevindingen in het Duitse onderzoek zijn gepresenteerd in Tabel 7 en Tabel 8. Benzotriazool geeft hierbij een echt verschillend beeld ten opzichte van het Duitse onderzoek. In het Duitse onderzoek was er geen verschil tussen gisting met of zonder PAK. In het Nederlandse onderzoek was er bij mesofiele gisting met PAK een lagere concentratie dan voor de gisting zonder PAK. Bij de thermofiele gisting was er voor benzotriazool juist een hogere concentratie. Voor de stoffen carbamazepine, diclofenac, metoprolol en sulfamethoxazol zijn vergelijkbare trends te zien in de concentraties in het uitgeste slib bij beide onderzoeken.

TABEL 7 VERGELIJKING VAN CONCENTRATIES VAN GIDSSTOFFEN ($\mu\text{G/L}$) IN DE WATERFASE VAN UITGEGIST SLIB IN DUIJS EN NEDERLANDS ONDERZOEK VAN GISTING VAN SLIB MET PAK

Stofnaam	Mannheim – mesofiel <u>met PAK</u>	NL - mesofiel <u>met PAK</u> (dag 24)	NL - thermofiel <u>met PAK</u> (dag 24)
Benzotriazool	50	4	100
Carbamazepine	0,15	<0,1	0,22
Diclofenac	5	4,1	18
Metoprolol	0,3	<0,1	<0,2
Sulfamethoxazol	< 0,1	<0,1	<0,2

TABEL 8 VERGELIJKING VAN CONCENTRATIES VAN GIDSSTOFFEN ($\mu\text{G/L}$) IN DE WATERFASE VAN UITGEGIST SLIB IN DUIJS EN NEDERLANDS ONDERZOEK VAN GISTING VAN SLIB ZONDER PAK

Stofnaam	Mannheim – mesofiel <u>zonder PAK</u>	NL - mesofiel <u>zonder PAK</u> (dag 24)	NL - thermofiel <u>zonder PAK</u> (dag 24)
Benzotriazool	50	10,3	29
Carbamazepine	0,6	2,3	2,3
Diclofenac	5	2,2	2,3
Metoprolol	2,5	5,3	4,9
Sulfamethoxazol	< 0,1	<0,1	<0,2

In de Nederlandse proeven is voor een thermofiele en mesofiele gisting onderzocht hoe de samenstelling van de waterfase verandert door de toevoeging van beladen poederkool. Een kwalitatief overzicht van de resultaten is gepresenteerd in Tabel 9. Belangrijke vaststelling is dat voor een groot aantal stoffen de terugvoer verlaagt door toevoeging van PAK. Voor drie stoffen (bij mesofiele gisting) of vier stoffen (thermofiele gisting) verhoogt de terugvoer naar de waterlijn. Bij thermofiele gisting komen er twee nieuwe stoffen bij waarvan de terugvoer verhoogt, en hydrochloorthiazide blijft gelijk.

TABEL 9 VERANDERING VAN TERUGVOER VAN GIDSSTOFFEN VIA CENTRAAT DOOR TOEVOEGING VAN SLIB MET PAK AAN MESOFIELE EN THERMOFIELE GISTING (SCHUMAN ET AL, 2021). VOOR EEN KWANTIFICERING, ZIE TABEL 10

Stofnaam	Verandering van terugvoer naar waterlijn door toepassing van PAK, mesofiel vergist	Verandering van terugvoer naar waterlijn door toepassing van PAK, thermofiel vergist
1,2,3 benzotriazool	Verlaging	Verhoging
Som 4 en 5-benzotriazool	Verlaging	Verlaging
Amisulpride	Geen	Verlaging
Azithromycine	Verlaging	Verlaging
Candesartan	Verhoging	Verhoging
Carbamazepine	Verlaging	Verlaging
Citalopram	Verlaging	Verlaging
Clarithromycin	Verlaging	Verlaging
Diclofenac	Verhoging	Verhoging
Furosemide	Geen	Verhoging
Gabapentine	Geen	Geen
Hydriochloorthiazide	Verhoging	Geen
Irbesartan	Verlaging	Verlaging
Metoprolol	Verlaging	Verlaging
Propranolol	Verlaging	Verlaging
Sotalol	Verlaging	Verlaging
Sulfamethoxazol	Geen	Geen
Trimethoprim	Geen	Geen
Venlafaxine	Geen	Verlaging
Verlaging van terugvoer door PAK	10 stoffen	11 stoffen
Geen verandering	6 stoffen	4 stoffen
Verhoging van terugvoer door PAK	3 stoffen	4 stoffen

3.2.1 RESULTATEN VAN NEDERLANDSE PROEVEN - VRACHTBENADERING

Een vergelijking van de resultaten met het Duitse onderzoek voor wat betreft vrachten is slechts te maken na een ingewikkelde reken-exercitie met heel veel aannames. Ten eerste moet gecorrigeerd worden voor de voeding en sampling tijdens de proef, aangezien het sample volume niet verwaarloosbaar was ten opzichte van de inhoud van de gisting. Verder is bij het Nederlandse onderzoek niet bekend wat de PAK-belading was en ook niet wat de belading met microverontreinigingen vanuit de beide slibstromen was. Hiervoor zijn aannames gedaan, gebaseerd op de Watson database en het PACAS onderzoek, zie ook bijlage 4. De resultaten van deze berekening worden gepresenteerd bij de modelberekeningen in hoofdstuk 5.

3.2.2 RESULTATEN VAN NEDERLANDSE PROEVEN - CONCENTRATIEBENADERING

Het Nederlandse onderzoek kan het best vergeleken worden met de concentratiebenadering zoals die voor het onderzoek in Mannheim in Tabel 4 is gepresenteerd. Ook hiervoor moet een aanname gedaan worden voor hoeveel centraat teruggevoerd wordt en hoeveel microverontreinigingen met influent worden aangevoerd. Van de gidsstoffen is berekend wat de potentiële interne belasting zou worden, zie Tabel 10. Dit is een indicatieve berekening omdat:

- De belading van zowel slib als PAK heeft plaatsgevonden op een specifieke rwzi in Duitsland, namelijk Dülmen.
- De influentsamenstelling waaraan is gerelateerd, een gemiddelde is voor heel Nederland (gebaseerd op Watson database).

Verder is bij de berekeningen uitgegaan van een drogestofproductie per i.e. van 35 gram DS per dag, een drogestofgehalte van te vergisten slib van 5% en een afvalwaterproductie van 180 liter per ie per dag. De hoeveelheid centraat is daarbij gelijkgesteld aan het volume te vergisten slib, dit is dus een (kleine) overschatting.

Bij de resultaten valt candesartan op, met meer dan een verdubbeling van de terugvoer bij gebruik van PAK. In gesprek met Adriano Joss en Steffen Metzger is opgemerkt dat het gedrag van candesartan, valsartan en irbesartan moeilijk is vast te leggen; deze stoffen switchen regelmatig tussen een aantal metabolieten. Zij adviseerden om voor deze stoffen de resultaten met wantrouwen te benaderen.

Verder is te zien dat de terugvoer van diclofenac, in de beide onderzoeken, groter is bij toepassing van PAK. Voor 1,2,3-benzotriazool wordt in Duitsland een hogere terugvoer gezien dan in Nederland, voor diclofenac een lagere terugvoer.

TABEL 10 BEREKENDE TERUGVOER VANUIT GISTING, OP BASIS VAN NEDERLANDSE MESOFIELE EN THERMOFIELE GISTINGSPROEVEN, VERGELEKEN MET DUITSE MESOFIELE GISTINGSPROEF

Stofnaam	NL: terugvoer vanuit mesofiele gisting zonder PAK	NL: terugvoer vanuit mesofiele gisting met PAK	D: terugvoer vanuit mesofiele gisting met PAK	NL: terugvoer vanuit thermofiele gisting zonder PAK	NL: terugvoer vanuit thermofiele gisting met PAK
	% van influentvracht	% van influentvracht	% van influentvracht	% van influentvracht	% van influentvracht
1,2,3-benzotriazool	0,8%	0,3%	1,28%	2,3%	7,8%
Amisulpride	3,8%	3,8%		29,5%	7,7%
Azithromycin	0,5%	0,2%		1,4%	0,4%
Candesartan	14,8%	36,6%		11,1%	175,9%
Carbamazepiine	1,6%	0,0%	0,20%	1,4%	0,2%
Citalopram	0,6%	0,1%		1,6%	0,3%
Clarithromycine	0,4%	0,1%		1,3%	0,1%
Diclofenac	1,6%	3,0%	1,44%	1,7%	12,9%
Furosemide	0,2%	0,2%		0,3%	2,0%
Gabapentine	0,0%	0,0%		0,0%	0,0%
Hydrochloorthyazide	0,1%	0,6%		0,2%	0,2%
Irbesartan	1,0%	0,1%		0,1%	0,1%
Metoprolol	1,0%	0,0%	0,09%	1,0%	0,0%
Propranolol	1,3%	0,2%		2,7%	0,4%
som 4-/5-benzotriazool	1,9%	0,0%		22,4%	2,9%
Sotalol	0,8%	0,0%		0,5%	0,2%
Sulfamethoxazol	0,0%	0,0%	0,08%	0,1%	0,1%
Trimethoprim	0,1%	0,1%		0,3%	0,3%
Venlafaxine	0,1%	0,1%		1,8%	0,2%

3.3 RESULTATEN VAN MEETCAMPAGNE OP RWZI ECHTEN

In maart 2015 is gedurende drie dagen het ingaande slib en het centraat hiervan bemonsterd van de in serie geschakelde mesofiele en thermofiele gisting op rwzi Echten. In deze proef is geen PAK toegepast.

De verandering van gidsstoffenconcentraties tussen waterfase van ingedikd slib en centraat is weergegeven in Tabel 11. Voor de berekening van de procentuele verandering is voor stoffen met 'kleiner dan rapportagegrens', in de berekening de halve rapportagegrens gehanteerd.

TABEL 11 VERANDERING VAN CONCENTRATIES GIDDSTOFFEN TUSSEN INDIKKING EN CENTRAAT OP RWZI ECHTEN (WASTERSCHAP DRENTS OVERIJSSELSE DELTA, 2015) LET OP: ALLE GETALLEN ZIJN GEMIDDELDEN VAN 3 METINGEN; IN DE LAATSTE KOLOM IS PER METING DE VERANDERING BEPAALD EN VERVOLGENS GEMIDDELD; BIJ < R.G. IS DE HELFT VAN R.G. GEBRUIKT IN DE BEREKENING

Stofnaam	Ingedikt slib (gemiddeld) (ug/l)	Centraat (gemiddeld) (ug/l)	Verandering in concentratie; % van ingaande concentratie (gemiddeld)
1,2,3-benzotriazool	4,03	4,33	+10%
azitromycine	0,90	1,70	+102%
furosemide	<1	1,33	+167%
carbamazepine	0,43	0,83	+101%
claritromycine	<0,1	<0,1	0%
diclofenac	0,21	0,96	+370%
gabapentine	2,17	2,60	+22%
hydrochloorthiazide	<50	<50	0%
irbesartan	1,23	0,28	-77%
metoprolol	1,40	1,27	-10%
sotalol	2,00	1,13	-43%
sulfamethoxazol	0,07	<0,1	-17%
trimethoprim	0,16	<0,1	-69%
valsartan	0,53	6,27	+1 168%

Hier is een aanzienlijke verhoging gevonden van de concentraties azitromycine, carbamazepine, diclofenac, furosemide evenals voor valsartan. Voor hydrochloorthiazide is de rapportagegrens veel hoger dan in andere onderzoeken. De overige stoffen veranderen nauwelijks (benzotriazool, clarithromycine) of laten in deze gistingsvariant een verlaging zien.

3.4 LABPROEF MET THERMISCHE DRUK HYDROLYSE

Door LeAF is in september 2020 in opdracht van waterschap De Dommel onderzoek gedaan naar het effect van toevoeging van poederkool aan een thermische druk hydrolyse (TDH). Het ging daarbij om een aantal experimenten, waarbij beladen PAK (ook weer uit rwzi Dülmen) samen met slib van de rwzi's Mierlo en Tilburg werd behandeld. Het ging om indicatieve metingen, die uitgevoerd zijn in enkelvoud.

Uitgaande van een drogestofproductie van 35 gram DS/ie.dag en een koolverbruik van 1,8 gram PAK/ie.dag, zijn de volgende verhoudingen getest, zie Tabel 12. Ook hier is een overdosering van PAK gebruikt en in de proeven met alleen slib is slib van bijna driemaal zoveel ie's behandeld. Dat betekent dat de vracht geadsorbeerde microverontreinigingen eveneens driemaal zo hoog was. Bij deze proeven is evenals in de gistingsproeven uitgegaan van een koolfractie die overeenkomt met de organische stoffractie in de koolslurry, wellicht dat hierdoor iets minder kool is toegevoegd dan bedoeld.

TABEL 12 GEBRUIKTE HOEVEELHEDEN SLIB EN PAK IN DE PROEVEN MET TDH EN DE DAARUIT BEREKENDE INWONER-EQUIVALENTEN

Matrix	test TDH (mengsel van Mierlo, Tilburg en PAK)	Test met alleen Mierlo slib	Test met alleen Tilburg slib
Starthoeveelheid slib (gram DS)	162,4 \approx 4,6 i.e.	405 \approx 11,6 i.e.	480 \approx 13,7 i.e.
Starthoeveelheid PAK (gram PAK)	26 \approx 14,4 i.e.	-	-

In deze testen is waargenomen dat voor vijftien gidsstoffen de concentratie in de TDH reactor toeneemt door behandeling met TDH, waarbij de sterkste toename werd gezien bij het mengsel van PAK en de beide slibsoorten. De mate waarin dat gebeurt varieert met een factor 2 tot 1.700. Voor een viertal gidsstoffen neemt de concentratie af. Voor deze aantallen inwonereenheden kan ingeschat worden hoeveel van de gidsstoffen per dag worden aangevoerd naar de rwzi, op basis van een afvalwaterproductie van 180 liter per ie/dag en een influentsamenstelling volgens de Watson database. Als daarbij wordt uitgegaan van een verwijdering via slib van 30% van de microverontreinigingen, en 40% via het PAK is berekend dat de hoeveelheid vrijgekomen gidsstoffen circa 39% bedraagt van de voor deze i.e.'s met het influent aangevoerde hoeveelheden, zie Tabel 13. Uit deze tabel blijkt dat voor een aantal stoffen meer desorbeert dan voor deze aantallen ie's aangevoerd is naar de rwzi. Dit roept een aantal vragen op over de methodiek, nauwkeurigheid van metingen in deze matrix, etc. Voor benzotriazool zou dit wellicht te verklaren zijn, aangezien het een corrosieremmer is die wellicht ook toegepast is in de materialen waarvan de TDH is gemaakt. Dit geldt uiteraard niet voor amisulpride en venlafaxine.

TABEL 13 GEBRUIKTE HOEVEELHEDEN SLIB EN PAK IN DE PROEVEN MET TDH EN DE DAARUIT BEREKENDE INWONER-EQUIVALENTEN

	kwaliteit na TDH	Vracht in TDH reactor (V= 3 L)	vracht met influent aangevoerde gidsstoffen voor de met TDH behandelde ie's	Vracht uit TDH reactor als % van vracht met influent aangevoerd
	µg/l	µg	µg	%
1,2,3-benzotriazool	2 800	8 400	6 454	130%
Amisulpride	32	96	7	1 461%
Azithromycin	0,23	0,69	1 305	0%
Candesartan	41	123	125	99%
Carbamazepine	22	66	751	9%
Citalopram	9,6	28,8	176	16%
Clarithromycine	0,15	0,45	418	0%
Diclofenac	120	360	701	51%
Furosemide	170	510	3 294	15%
Gabapentine	0,5	1,5	5 342	0%
Hydrochloorthyazide	2,2	6,6	2 859	0%
Irbesartan	4	12	2 002	1%
Metoprolol	220	660	2 583	26%
Propranolol	0,5	1,5	140	1%
som 4 en 5 benzotriazool	350	1 050	1 145	92%
Sotalol	54	162	1 804	9%
Sulfamethoxazol	0,5	1,5	687	0%
Trimethoprim	8,2	24,6	177	14%
Venlafaxine	100	300	396	76%
Totaal		11 804 µg	30 366 µg	39%

In deze proef is niet onderzocht wat deze toename betekent voor de kwaliteit van het centraat, dat is: ná vergisting. Mochten deze stoffen niet verder worden afgebroken of geadsorbeerd in de gisting, dan vormen deze ook via het centraat op ie-basis voor een aantal gidsstoffen een bijdrage die net zo groot kan zijn als de aanvoer met influent. Omdat de resultaten de genoemde vragen oproepen en er geen uitsluitel is over het effect van deze matrix op verdere vergisting zijn de resultaten van deze proef niet verder meegenomen in de doorekening van de gistingsvarianten.

4

OPZET MODELBEREKENINGEN

4.1 DOOR TE REKENEN INVLOEDSFACTOREN

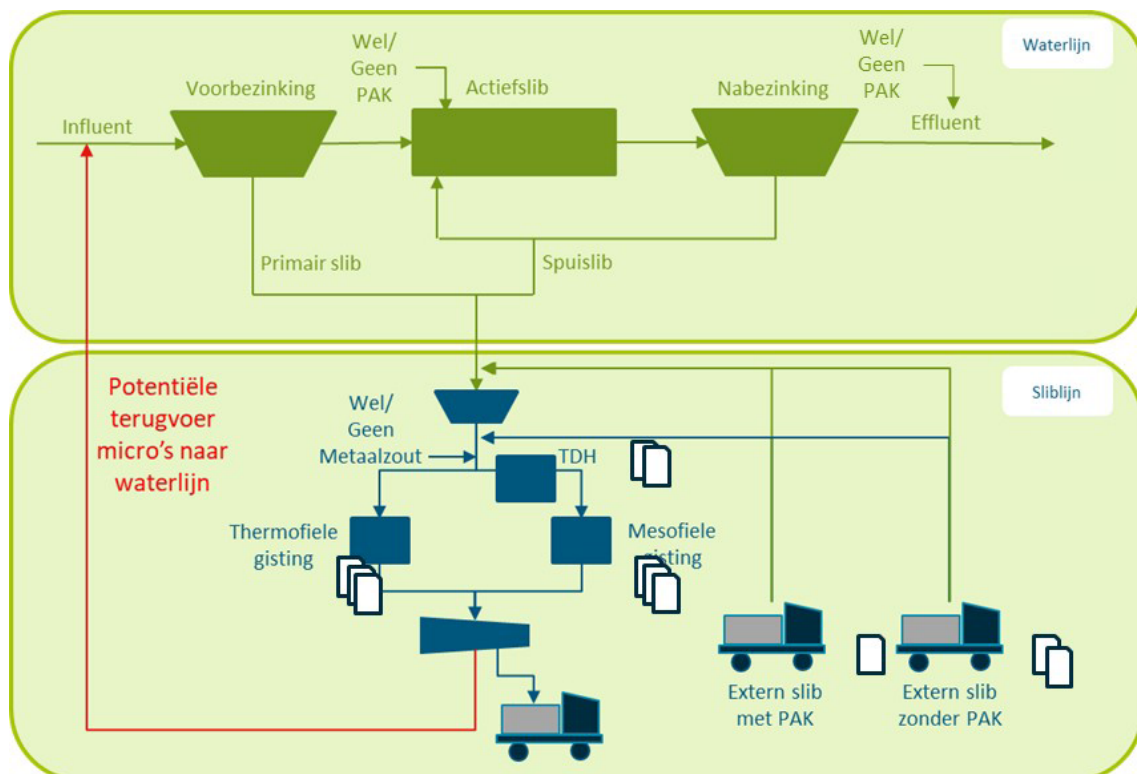
Het doel van dit onderzoeksrapport is om vast te stellen in hoeverre het vrijkomen van organische microverontreinigingen (micro's) bij vergisting impact heeft op het zuiveringsrendement voor micro's van de gehele zuivering en wat daarop de invloed is van:

- de te vergisten slibstroom (primair en/of secundair slib)
- mesofiele of thermofiele gisting (invloed temperatuur)
- slibvoorbereiding door middel van thermische druk hydrolyse (TDH) (invloed hoge temperatuur en druk)
- metaalzoutdosering op de gisting
- toepassing van dosering poederactiefkool (PAK)
- schaalgrootte (mate van vergisting van extern slib)

Deze invloedsfactoren zijn schematisch weergegeven in Figuur 3.

Met deze variabelen kunnen tientallen gistingsconfiguraties worden gemaakt, die niet alle even realistisch zijn. Daarnaast is van lang niet alle varianten onderzoeksdata beschikbaar.

FIGUUR 3 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE IN DIT ONDERZOEK ONDERZOCHE INVLOEDSFACTOREN OP DE MATE VAN TERUGVOER VAN MICRO'S NAAR DE WATERLIJN NA GISTING EN ONTWATERING. DE WITTE VAKJES GEVEN AAN VOOR WAAROVER LITERATUUR BESCHIKBAAR IS



De genoemde invloedsfactoren zijn in eerste instantie gemodelleerd voor decentrale gisting, een gisting waar alleen het slib van de eigen zuivering wordt vergist. Voor centrale vergisting is gemodelleerd naar de invloed van de mate waarin extern aangevoerd secundair slib (met en zonder PAK) wordt vergist.

De uiteindelijk door te rekenen varianten zijn gebaseerd op de beschikbaarheid van betrouwbare datasets en op voor Nederland representatieve gistingsconfiguraties.

4.2 CONFIGURATIES WAAROVER LITERATUUR BESCHIKBAAR IS

Een overzicht van de door te rekenen gistingsconfiguraties en de daarbij beschikbare dataset(s) is opgenomen in Tabel 14. De situatie waarin alleen primairslib wordt verwerkt is in dit overzicht weggelaten als te ver van de Nederlandse praktijk. Van veel configuraties zijn geen gegevens gevonden in de literatuur: de rode cellen.

TABEL 14 OVERZICHT VAN DE VOOR DOOR TE REKENEN CONFIGURATIES OP BASIS VAN BESCHIKBARE BETROUWBARE LITERATUUR (DE GROENDE VAKKEN) EN IN NEDERLAND AANWEZIGE GISTINGSCONFIGURATIES. (PS = PRIMAIRSLIB, SS=SPUISLIB, ME=METAALZOUTDOSERING)

Decentraal	Mesofiel	Mesofiel plus Me dosering	Thermofiel	Thermofiel plus Me dosering	Mesofiel plus TDH	Mesofiel plus TDH plus Me dosering
SS			Braguglia 2014 WDOD, 2015 (na mesofiel!)			
PS + SS	Carballa 2006, Gonzalez 2016, Samaras 2014, Diaz 2020, Narumiya 2013, Taboada 2019 Meckes et al, 2014 LeAF, 2021		Carballa 2006, Braguglia 2014, Gonzalez 2016, Samaras 2014, Narumiya 2013, LeAF, 2021		Diaz 2020 (TH), Taboada 2019	
SS + PAK						
PS + SS + PAK	Meckes et al, 2014, LeAF, 2021		LeAF, 2021			

De gistinginstallatie in Echten is een combinatie van thermofiel en mesofiel en vergist alleen secundair slib. Voor thermofiele gisting zijn betrouwbare datasets beschikbaar vandaar dat deze twee varianten wel worden meegenomen.

Met betrekking tot inzicht in de impact van de diverse invloedsfactoren op het vrijkomen van micro's bij toepassing van slibgisting kan het volgende vastgesteld worden:

- De te vergisten slibstroom: primair slib en spuislib.
Er zijn alleen bruikbare gegevens van de vergisting van mengsels van primairslib en spuislib. Er zijn geen gegevens van vergisting van enkel spuislib, met of zonder PAK. De impact van toevoeging van primairslib is dus niet te modelleren.
- Centrale versus decentrale gisting
Alle gevonden experimenten zijn uitgevoerd op (of zijn te beschouwen als) een rwzi met decentrale gisting. De situatie van een centrale gisting die geplaatst is op een rwzi zonder PAK-dosering, maar die tevens slib verwerkt van een andere rwzi waar wél PAK gedoseerd wordt, is in de literatuur niet gevonden. Deze situatie kan dus alleen hypothe-

tisch worden doorgerekend. Dit zal gebeuren met een vrachtbenadering en een concentratiebenadering.

- PAK dosering: wel of geen dosering van PAK in de waterlijn of aan het effluent
De impact van toevoeging van poederkool op de vergisting van het mengsel primairslib en spuislib is wel te modelleren, voor zowel een thermofiele als een mesofiele gisting.
- Temperatuur: mesofiele of thermofiele gisting
De invloed van temperatuur is te modelleren omdat voor zowel mesofiele gisting als thermofiele gisting voldoende betrouwbare data aanwezig zijn.
- Slibvoorbehandeling: wel of geen voorbehandeling met thermische druk hydrolyse
Met de resultaten van de proef met TDH kan de vergisting van deze stroom niet gemodelleerd worden, evenmin een eventuele terugbelasting naar de rwzi, aangezien in de beschikbare labresultaten alleen het effect van de TDH is gemeten en niet van de daaropvolgende gistingsstap.
- Metaalzouten: wel of geen dosering van metaalzouten op de gisting
De invloed van metaalzoutdosering in de gisting is niet te bepalen, omdat er geen dataset aanwezig is waarbij een metaalzoutdosering op de gisting heeft plaats gevonden. Vanuit het onderzoek van LeAF uit 2021 kan een indicatie verkregen worden van de impact van de aanwezigheid van ijzer in de gisting, het PAK was gecoaguleerd met ijzerchloride. Uit het interview met Joss en Metzger bleek ook dat er geen kennis is over de invloed van metaalzoutdosering. Zij spraken de verwachting uit dat de invloed van metaalzoutdosering op het vrijkomen van micro's in de gisting nihil of hoogstens gering zal zijn.

In aanvulling op bovenstaande gaven Joss en Metzger aan dat de gerapporteerde batchproeven representatief zijn voor de mechanismes die te verwachten zijn bij het mogelijk vrijkomen van micro's in de gisting. De resultaten van deze testen geven aan dat het aandeel geadsorbeerde hoeveelheden klein is en de resultaten dus goed gebruikt kunnen worden voor de modelberekeningen. Joss en Metzger onderschrijven dat modelberekening nuttig en effectief zijn om de effecten inzichtelijk te krijgen en op 'stofniveau' te kunnen spelen met de mate van verwijdering en desorptie.

4.3 OVERIGE UITGANGSPUNTEN

Binnen het Innovatie Programma Microverontreiniging (IMPV) worden berekeningen uitgevoerd voor een standaard RWZI van 100.000 i.e. à 150 g TZV met bijbehorende influentaaanvoer en -samenstelling (zie bijlage 5). Dit maakt vergelijking tussen de verschillende studies beter mogelijk.

Vanuit deze aanvoergegevens zijn de hoeveelheden primair en secundair slib bepaald in de door te rekenen varianten. Aan de hand van beschikbare gegevens wordt een inschatting gemaakt van de vracht micro's die aan het slib zijn geadsorbeerd. Waar mogelijk wordt daarbij onderscheid gemaakt in het type microverontreiniging. Dit is ook gedaan voor de aan het PAK geadsorbeerde hoeveelheid micro's.

Voor het berekenen van de teruggevoerde vracht micro's naar de waterlijn zal voor elke beschouwde variant (die een invloedsfactor vertegenwoordigt) vastgesteld worden welk percentage geadsorbeerde hoeveelheid microverontreiniging in de gisting vrijkomt. Hierbij zal waar mogelijk onderscheid gemaakt worden in het type microverontreiniging, de bandbreedte waarin dit percentage zich bevindt en de nauwkeurigheid daarvan.

Tot slot is op basis van de beschikbare kennis een inschatting gemaakt van het aandeel micro's in het rejectiewater als slib alleen wordt ontwaterd. Dit geldt dan als de referentiesituatie.

4.3.1 GEBRUIKTE GEGEVENS

In de modelberekeningen is uitgegaan van een decentrale gisting van 175.000 i.e., omdat dit de gemiddelde grootte is van een rwzi waar decentrale slibvergisting plaatsvindt in Nederland. Voor een centrale gisting is gebruik gemaakt van een extra aanvoer van 50% van het slib, resulterend in een gisting van 262.500 i.e. op een waterlijn van 175.000 i.e.

Als inputgegevens van het model is gebruik gemaakt van concentraties microverontreinigingen in influent en effluent vanuit de Watson database. Omdat er in Nederland nog geen full-scale PAK doseerinstallaties staan, is voor de modellering van een gisting met PAK dosering mede gebruik gemaakt van de data van de Papendrecht proef bij een dosering 15 mg/l PAK (Stowa 2018-02).

Om de effecten van de gisting op de microverontreinigingen te modelleren is gebruik gemaakt van de data geproduceerd door LeAF voor mesofiele en thermofiele gisting, o.a. omdat in deze experimenten gegevens zijn verzameld voor alle 19 gidsstoffen.

4.4 AANPAK MODELBEREKENINGEN

4.4.1 METHODE 1: VRACHTBENADERING

Stap 1 – berekening van toe- of afname microverontreinigingen in gisting

De LeAF data is gebruikt om vrachten microverontreinigingen aan het begin en het einde van de fed-batch proef uit te rekenen m.b.v. de desbetreffende volumina en concentraties. Een toe- of afname per stof is vervolgens berekend over de gehele proef. De volgende testen zijn uitgevoerd:

- Mesofiel zonder PAK
- Mesofiel met PAK
- Thermofiel zonder PAK
- Thermofiel met PAK

N.B. de hoeveelheid PAK toegevoegd aan de gistingproeven is in verhouding met de hoeveelheid slib verhoogd, zie ook 3.2. Daarom kunnen de resultaten van de PAK proef wellicht als een worst case gezien worden. Het effect van dosering is mogelijk minder groot dan hier gemeten.

Stap 2 – inputberekening

Vervolgens is een model-gisting opgezet. Metingen op microverontreinigingen gebeuren in de waterfase. Daarom is voor de verschillende situaties gemodelleerd wat de vrachten aan microverontreinigingen de gisting ingaan. Hiervoor is aangenomen dat het slib wat wordt geproduceerd in de model-zuivering wordt ingedikt tot 5% drogestof. Er wordt aangenomen dat het omringende water de concentratie aan microverontreinigingen heeft gelijk aan het effluent. In bijlage 6 is de data weergegeven die uit deze berekening volgt.

Stap 3 – combineren input en effect in gisting

Als laatste stap in de modellering zijn de effecten van de gisting op de microverontreinigingen uit stap 1 gecombineerd met de input getallen uit stap 2. Hierbij is aangenomen voor

de centrale gisting dat het externe slib wat met PAK is behandeld, dezelfde toe- of afname kent als uit de gistingproef met PAK blijkt. Een eventueel kruis-effect van slib met en slib zonder PAK is niet meegenomen, omdat hier geen data van beschikbaar is.

TABEL 15 OPZET VAN MODELBEREKENINGEN BIJ VRACHTBENADERING

	Input van berekening	Output van berekening
Stap 1	<ul style="list-style-type: none"> • Watson database • Rendementen van PAK uit literatuur (PACAS Papendrecht) • Hoeveelheden slib die in de gisting zijn ingebracht (inoculum en voeding) • Hoeveelheden slib die gedurende de gistingproef voor sampling uit de gisting gehaald zijn 	<ul style="list-style-type: none"> • Belading met micro's van slib in rwzi • Belading met micro's van PAK in actiefslib • Totale vracht van microverontreinigingen die in de gisting terecht komt
Stap 2	<ul style="list-style-type: none"> • Stap 1 • Resultaten van gistingsexperimenten 	<ul style="list-style-type: none"> • De hoeveelheid geadsorbeerde verbindingen die in de gisting desorbeert met en zonder PAK, als fractie van de totaal aangevoerde hoeveelheid
Stap 3	<ul style="list-style-type: none"> • Output van stap 1 en 2 • Berekende slibproductie van model-rwzi's bij verschillende capaciteiten, met en zonder PAK dosering. 	<ul style="list-style-type: none"> • De vracht van micro's die na gisting in de waterfase aanwezig is • Verhouding van hoeveelheid microverontreinigingen in centraat ten opzichte van de vracht in het influent van de rwzi

4.4.2 METHODE 2: CONCENTRATIEBENADERING

Voor de concentratiebenadering is ervan uitgegaan dat uit de gistingproeven een representatieve kwaliteit van het centraat kan worden overgenomen voor de geteste gistingconfiguraties. Per scenario kan nu worden berekend hoeveel van dit centraat naar de waterlijn wordt teruggevoerd. De hieruit volgende vrachten kunnen vervolgens gerelateerd worden aan de vrachten die met influent worden aangevoerd. De influentvrachten zijn wederom bepaald met de gegevens uit de Watson database.

TABEL 16 OPZET VAN MODELBEREKENINGEN BIJ CONCENTRATIEBENADERING

	Input van berekening	Output van berekening
Stap 1	<ul style="list-style-type: none"> • Resultaten van gistingsexperimenten 	<ul style="list-style-type: none"> • Samenstelling van centraatstroom na gisting van slib met PAK en slib zonder PAK
Stap 2	<ul style="list-style-type: none"> • Output van stap 1 • Berekende slibproductie van rwzi's van verschillende capaciteiten met en zonder PAK dosering • Het ontwateringsresultaat na gisting • Het volume van slibwater dat na gisting overblijft 	<ul style="list-style-type: none"> • De vracht van micro's die na gisting in de waterfase aanwezig is • Verhouding van hoeveelheid microverontreinigingen in slibwater ten opzichte van de vracht in het influent van de rwzi

5

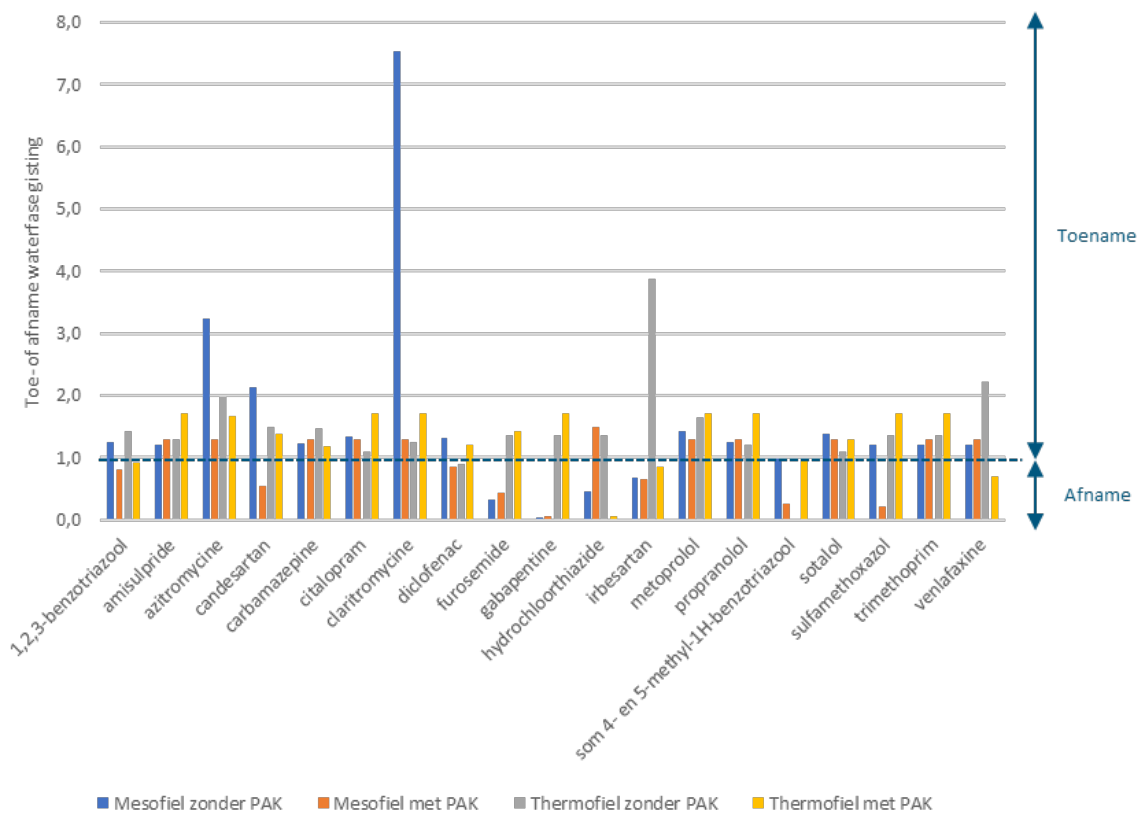
RESULTATEN VAN MODELBEREKENINGEN

In hoofdstuk drie zijn de resultaten van de beschikbare en betrouwbare datasets weergegeven. In hoofdstuk 4 is toegelicht hoe de modelberekeningen zijn opgezet. In dit hoofdstuk worden de resultaten van de modelberekeningen weergegeven. In paragrafen 5.1 t/m 5.3 worden de resultaten van de modelberekeningen vrachtbenadering gepresenteerd.

5.1 AANDEEL MICRO'S DAT VRIJKOMT NA VERGISTING

Uit de beschrijving van de gistingsproeven in Nederland en Duitsland blijkt dat verschillende stoffen op verschillende manieren reageren in de gisting. Binnen de modelberekeningen is gebruik gemaakt van de Nederlandse gistingsproeven onder mesofiele en thermofiele omstandigheden. In onderstaande figuur is weergegeven wat de resultaten zijn van *stap 1 Methode 1* uit de modelberekeningen vrachtbenadering. Een toename betekent dat de vracht aan gidsstoffen gemeten na de gisting hoger was dan voor de gisting, duidend op desorptie van het slib of het PAK. Een afname geeft aan dat de gidsstoffen in lagere hoeveelheid gemeten werden na de gisting, duidend op resorptie of afbraak.

FIGUUR 4 RELatieve TOE- OF AFNAME IN DE GISTINGSPROEVEN PER MICROVERONTREINIGING (BRON: LEAF)



Per factor wordt in vervolg paragrafen in meer detail gekeken naar het effect op de verschillende stoffen.

5.2 REFERENTIESITUATIE

De referentiesituatie in de modelberekeningen is de **mesofiele decentrale gisting zonder PAK dosering**. Ter vergelijking is in onderstaande tabel de uitkomst van deze referentie berekening neergezet naast de uitkomst van de Mannheim studie. Hieruit volgt dat er kleine verschillen zitten in de resultaten. Op benzotriazool na zijn de vrachten uit de gisting echter wel zeer vergelijkbaar. De influentbelasting van de modelberekeningen komt uit de Watson database, terwijl de Mannheim resultaten meetgegevens van de proef zelf zijn geweest.

TABEL 17 DE MATE WAARIN GEDESORBEERDE GIDSSTOFFEN ZORGEN VOOR EEN INTERNE BELASTING OP DE WATERLIJN. EEN VERGELIJKING TUSSEN DE MODELBEREKENING OP BASIS VAN HET LEAF-LABONDERZOEK EN HET ONDERZOEK VAN METZGER ET AL

Stofnaam	Vracht uit gisting Model (g/d)	Interne belasting uit gisting Model als % van influentbelasting	Vracht uit gisting Mannheim (g/d)	Interne belasting uit gisting Mannheim als % van influentbelasting
Benzotriazool	0,35	0,2	5,67	1,29
Carbamazepine	0,08	0,4	0,07	0,71
Diclofenac	0,07	0,3	0,58	1,39
Metoprolol	0,27	0,4	0,31	0,70
Sulfamethoxazol	0,02	0,1	0,01	0,08

5.3 INVLOED VERSCHILLENDE FACTOREN

In de volgende paragrafen wordt de invloed van verschillende factoren die zijn benoemd in paragraaf 1.2.1 op het vrijkomen van micro's in de gisting beschreven. Waar mogelijk wordt een kwantitatieve beschrijving gegeven aan de hand van de modelberekeningen. Als de data hiervan ontbreekt, wordt volstaan met een kwalitatieve omschrijving van de te verwachten effecten.

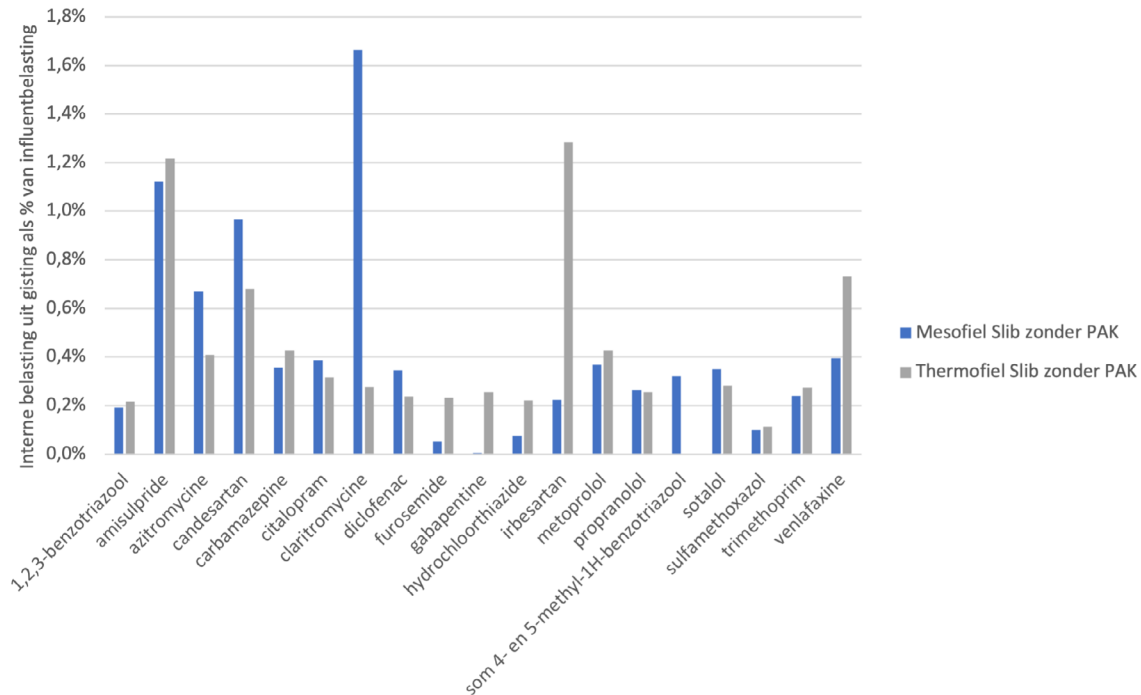
5.3.1 INVLOED TE VERGISTEN SLIB

In de modelberekeningen is gebruik gemaakt van een modelzuivering met gemiddelde beladingen, berekend met data uit de Watson database. Deze data zijn gecombineerd met praktijkdata van de LeAF proefopzet. Het effect van slib wat verschillend beladen is door de specifieke omstandigheden van de bron-zuivering is hierdoor niet meegenomen.

5.3.2 INVLOED TEMPERATUUR SLIBGISTING

De invloed van de temperatuur van de gisting is duidelijk te herleiden uit de modelberekeningen vrachtbenadering. Er zijn namelijk proeven uitgevoerd onder mesofiele en thermofiele omstandigheden. Uit Figuur 5 komt naar voren dat de interne belasting van gidsstoffen na mesofiele of thermofiele gisting vergelijkbaar is. Voor enkele gidsstoffen is een duidelijk verschil in effect te zien tussen mesofiele en thermofiele gisting. Waarbij over het algemeen een hogere belasting op de waterlijn terug wordt gevoerd bij een thermofiele gisting dan een mesofiele gisting. De grootste interne belasting is echter niet hoger dan 1,7% van de influentvracht.

FIGUUR 5 INTERNE BELASTING VAN GIDDSSTOFFEN NA MESOFIELE EN THERMOFIELE DECENTRALE VERGISTING



5.3.3 INVLOED THERMISCHE VOORBEHANDELING SLIB

De thermische voorbehandeling van slib lijkt tot een significante desorptie te leiden. De vergisting van deze stroom is echter niet getest, en kon dus ook niet gemodelleerd worden.

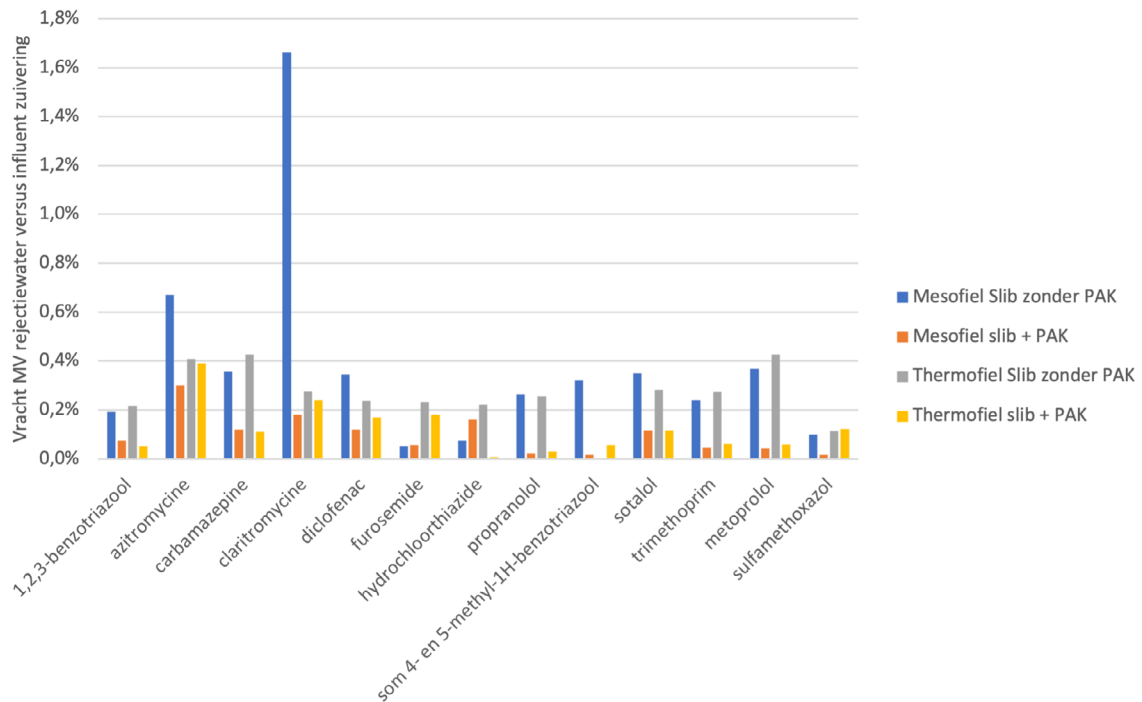
5.3.4 INVLOED METAALZOUTDOSERING

Er zijn geen data gevonden van het effect van metaalzoutdosering. Deze invloedsfactor kon dus niet gemodelleerd worden.

5.3.5 INVLOED PAK DOSERING

De invloed van PAK dosering op de interne belasting van gidsstoffen is zowel voor mesofiele als thermofiele gisting te kwantificeren. Voor het effect van PAK dosering is de dataset van Papendrecht gebruikt. Hierbij zijn niet alle 19 gidsstoffen gemeten, waardoor niet voor alle gidsstoffen het effect bekend is. In Figuur 6 zijn de resultaten van de modelberekeningen vrachtbenadering weergegeven. Hieruit blijkt dat gidsstoffen over het algemeen afnemen in vracht in de gisting met PAK in vergelijking met de gisting zonder PAK. Of dit door afbraak, resorptie of een ander mechanisme komt is niet af te leiden uit deze data.

FIGUUR 6 INTERNE BELASTING VAN GIDSSTOFFEN NA MESOFIELE EN THERMOFIELE DECENTRALE VERGISTING MET EN ZONDER PAK-DOSERING IN HET HOOFDPROCES



Vergelijkbaar aan de referentie-situatie is de modelberekening vergeleken met de Mannheim proef, dit keer voor de mesofiele decentrale gisting met PAK dosering. In Tabel 18 is te zien dat voor een aantal gidsstoffen een vergelijkbare vracht terugkomt op de waterlijn (carbamazepine, metoprolol en sulfamethoxazol). Benzotriazool en diclofenac geven resultaten die niet vergelijkbaar zijn.

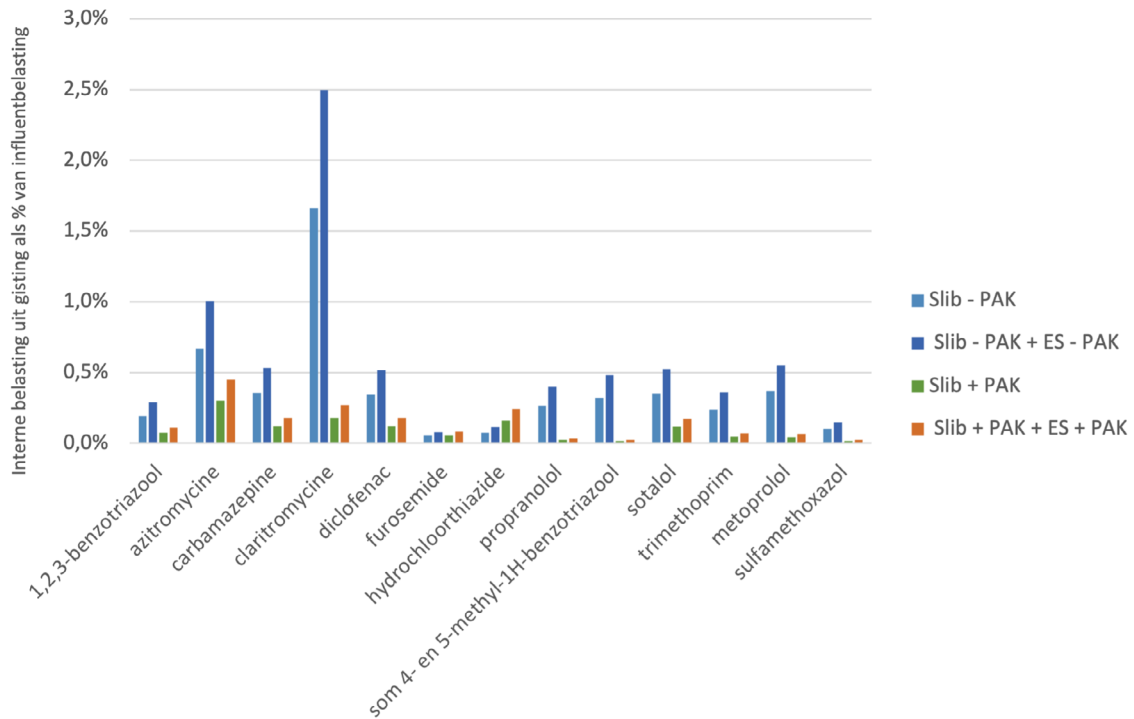
TABEL 18 DE MATE WAARIN GEDESORBEERDE GIDSSTOFFEN ZORGEN VOOR EEN INTERNE BELASTING OP DE WATERLIJN IN EEN SITUATIE MET PAK DOSERING IN MESOFIELE GISTING. EEN VERGELIJKING TUSSEN DE MODELBEREKENING (LEAF) EN HET ONDERZOEK VAN METZGER ET AL

Stofnaam	Vracht uit gisting <u>met PAK</u> Model (g/d)	Interne belasting uit gisting <u>met PAK</u> Model als % van influentbelasting	Vracht uit gisting <u>met PAK</u> Mannheim (g/d)	Interne belasting uit gisting <u>met PAK</u> Mannheim als % van influentbelasting
Benzotriazool	0,14	0,1	5,62	1,28
Carbamazepine	0,03	0,1	0,02	0,2
Diclofenac	0,02	0,1	0,60	1,44
Metoprolol	0,03	0,04	0,04	0,09
Sulfamethoxazol	0,01	0,02	0,01	0,08

5.3.6 INVLOED SCHAALGROOTTE

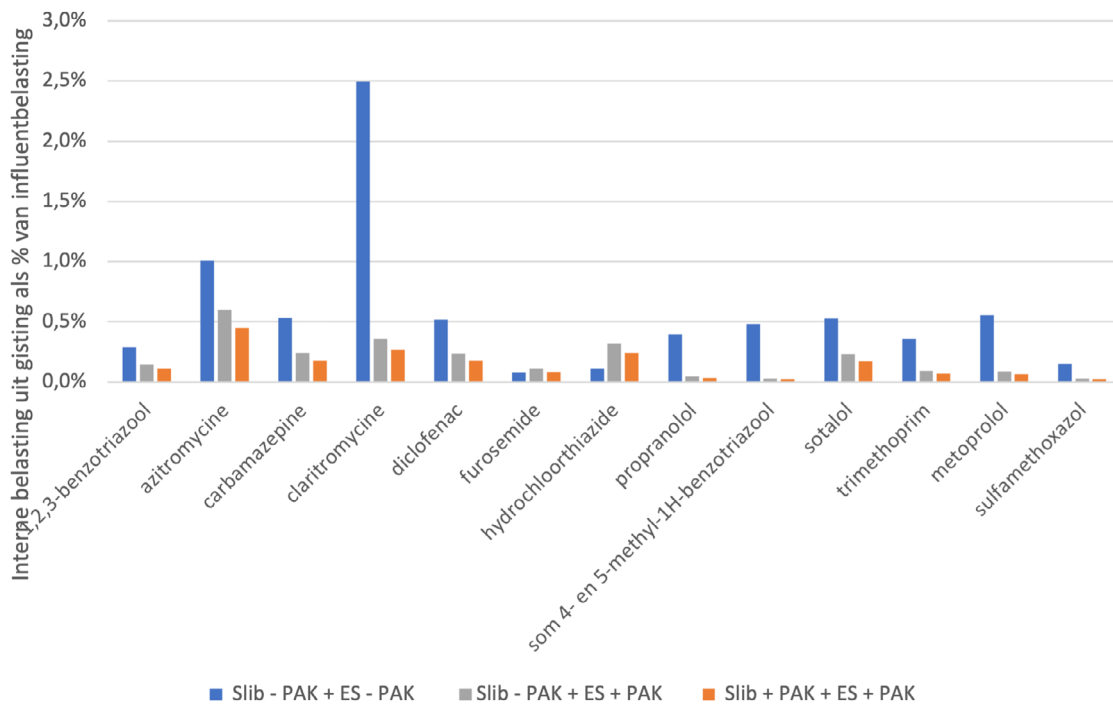
Om het effect van schaalgrootte op de interne belasting van microverontreinigingen weer te geven zijn de modelberekeningen vrachtbenadering uitgebreid. In Figuur 7 is te zien wat het resultaat is van deze modelberekeningen voor een zuivering van 175.000 i.e. waar 50% extern slib mesofiel wordt vergist. Het slib wat wordt vergist heeft in deze berekeningen dezelfde samenstelling als het slib van de eigen zuivering: ofwel zonder PAK dosering ofwel met PAK dosering. Hierdoor is het effect van schaalvergroting lineair en zal de belasting op waterlijn vergroot worden naarmate er meer slib wordt binnengehaald.

FIGUUR 7 INVLOED VAN DE MESOFIELE VERGISTING VAN EXTERN SLIB OP DE INTERNE BELASTING VAN GIDSSTOFFEN, UITKOMSTEN MODELBEREKENINGEN. ES = EXTERN SLIB



De situatie van een centrale mesofiele vergisting die extern slib van een rwzi met PACAS verwerk is ook gemodelleerd. De centrale rwzi heeft in dit geval geen PACAS dosering. Dan zullen er twee factoren een rol spelen in de uiteindelijke interne belasting. Enerzijds is de vracht microverontreinigingen die de gisting inkomt simpelweg verhoogd. Anderzijds zorgt de PAK in het externe slib voor een hogere mate van resorptie. In Figuur 8 is de uitkomst van de modelberekening weergegeven.

FIGUUR 8 INVLOED VAN SCHAALGROOTTE EN PAK DOSERING OP DE INTERNE BELASTING VAN GIDSSTOFFEN NA MESOFIELE GISTING, UITKOMSTEN MODELBEREKENINGEN. ES = EXTERN SLIB

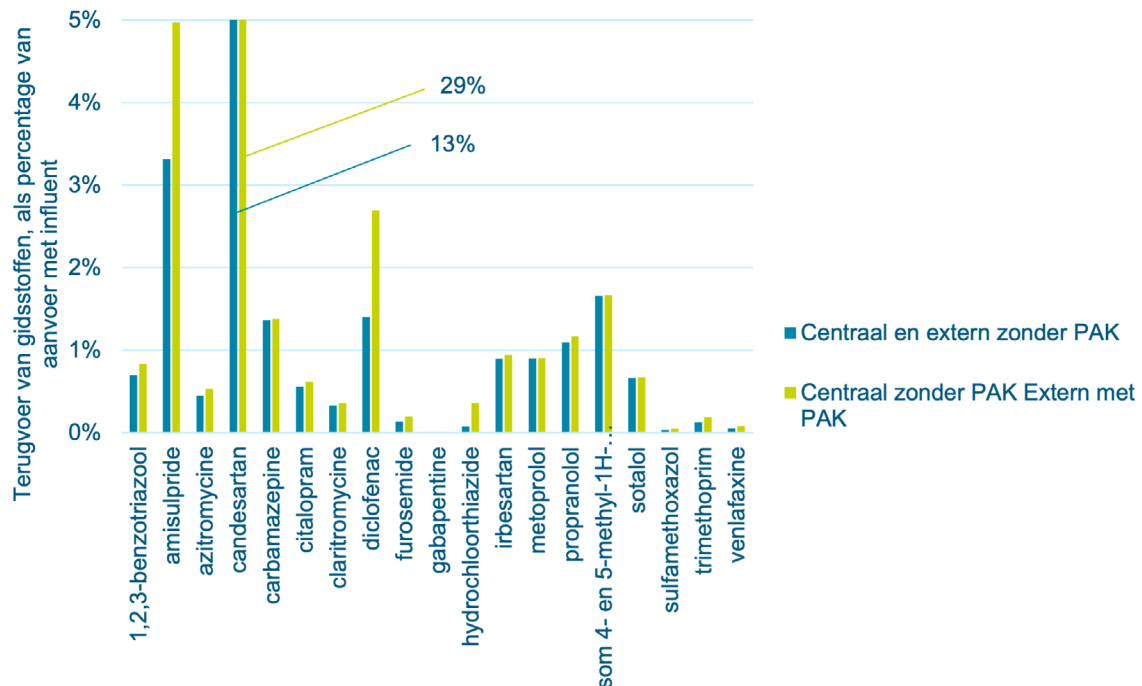


5.4 CONCENTRATIEBENADERING

5.4.1 MESOFIELE GISTING

In 3.2.2 *Resultaten van Nederlandse proeven - concentratiebenadering* is gepresenteerd hoe de terugvoer vanuit de gisting verandert door toevoeging van PAK. Hierbij is de terugvoer gepresenteerd als percentage van de hoeveelheid die met influent aangevoerd wordt. Voor twee stoffen geldt dat door toevoeging van PAK de toevoer toeneemt met maximaal 2,5%. Alle overige stoffen laten een verlaging of gelijkblijvende terugvoer zien door toevoeging van PAK. De gistingsproeven hebben hierbij model gestaan voor de situatie van een decentrale gisting. Voor de vertaling naar een centrale gisting is ervan uitgegaan dat de vrachten recht evenredig mee veranderen met het aantal aangesloten i.e.'s, zie Figuur 9. In deze figuur is uitgegaan van een centrale rwzi van 175.000 i.e., en een aanvoer van extern slib overeenkomend met 87.500 i.e. De hoeveelheden gidsstoffen zijn telkens betrokken op de vracht die aangevoerd wordt met het influent van de centrale rwzi. Een theoretisch maximale terugvoer van diclofenac vindt plaats als zowel de centrale als de externe rwzi beide PAK doseren, dan wordt de interne terugvoer van diclofenac 3,9% van de vracht in het influent van de centrale rwzi (niet in de figuur gepresenteerd).

FIGUUR 9 TERUGVOER VAN GIDSSTOFFEN UIT EEN CENTRALE MESOFIELE GISTING, ALS PERCENTAGE VAN DE AANVOER MET INFLUENT, BEREKEND VOLGENS DE CONCENTRATIEMETHODE

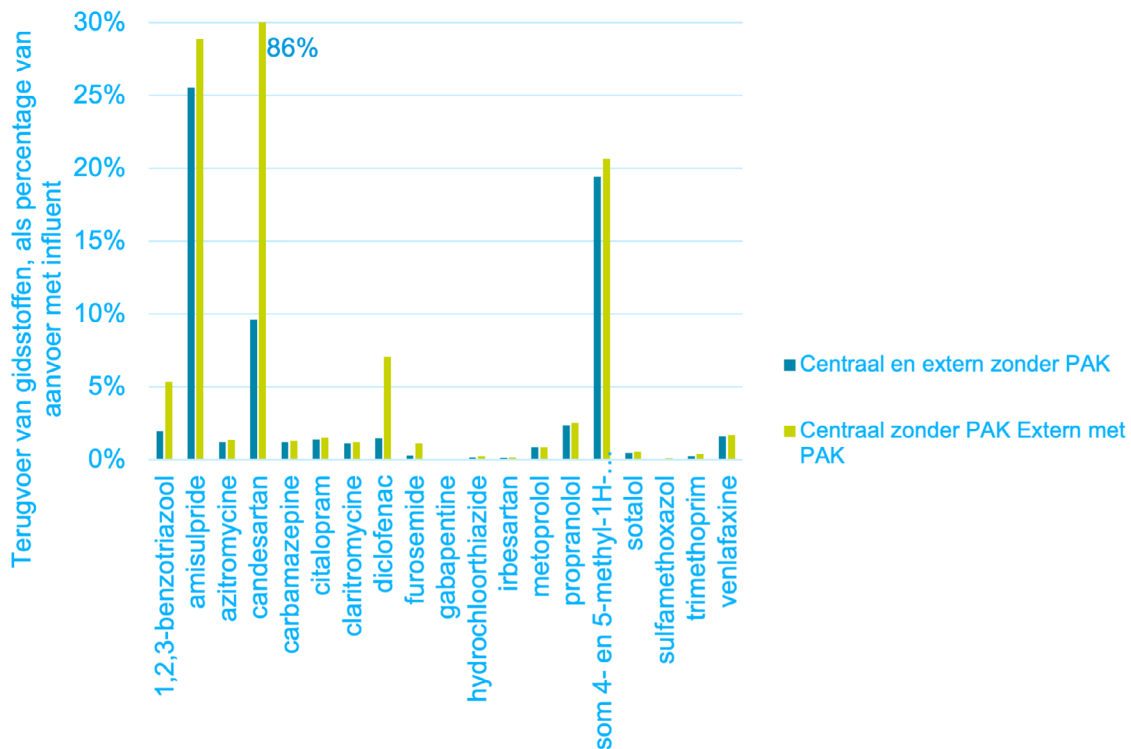


5.4.2 THERMOFIELE GISTING

Zoals in 3.2 al aangegeven is in de labtesten gezien dat de terugvoer van een aantal gidsstoffen bij thermofiele gisting toeneemt bij toevoeging van PAK, dit is voor dezelfde ie's doorge-rekend en gepresenteerd in Figuur 10. Ten opzichte van mesofiele gisting springen hier twee stoffen in het oog: amisulpride en 4,5-benzotriazool. Deze stoffen laten bij toepassing van PAK op de externe rwzi een verhoging van de interne vracht tot ruim 28% zien. Ook voor candesartan is er een grote toename van de terugvoer, tot 86%.

FIGUUR 10

TERUGVOER VAN GIDSSTOFFEN UIT EEN CENTRALE THERMOFIELE GISTING, ALS PERCENTAGE VAN DE AANVOER MET INFLUENT, BEREKEND VOLGENS DE CONCENTRATIEMETHODE



5.5 DISCUSSIE

5.5.1 ONZEKERHEDEN BIJ HET OPSTELLEN VAN DE MODELBEREKENINGEN

De vertaalslag van de Nederlandse proeven naar de modelberekeningen kent een aantal onzekerheden die leiden tot een foutenmarge in de uitkomsten. Ten eerste zijn de met het spuislib aangevoerde hoeveelheid microverontreinigingen ingeschat met behulp van de Watson database, deze geeft een gemiddelde voor de Nederlandse situatie. Als de rwzi's Arnhem en Oijen anders presteren dan het Nederlandse gemiddelde heeft dit direct gevolg voor de uitkomsten van de modelberekeningen. Deze invloed blijkt in de praktijk relatief klein, want heeft betrekking op de totale vracht aangevoerde en geadsorbeerd micro's. Eenzelfde soort foutenmarge geldt ook, maar in mindere mate, voor de berekeningen van de koolbelading van het poederkool uit Dülmen, hierbij is gebruikt gemaakt van het rendement van de PACAS proef op rwzi Papendrecht. Voor de rwzi Dülmen is namelijk van een klein aantal stoffen bekend wat het verwijderingsrendement was, dit was vergelijkbaar met de resultaten in het PACAS project.

5.5.2 VERSCHIL TUSSEN VRACHTBENADERING EN CONCENTRATIEBENADERING

Er zijn belangrijke verschillen tussen de resultaten van de vrachtbenadering en concentratiebenadering, zie onderstaande tabel. Voor de vrachtbenadering moest bij de interpretatie van de labresultaten een aantal aannames gedaan worden, zie vorige paragraaf en ook Hoofdstuk 3. Voor de concentratiebenadering ligt de belangrijkste aanname in de veronderstelling dat een opmenging van slib van zuiveringen met en zonder PAK zal resulteren in proportioneel gemengd centraat, dit is nog de vraag, zie ook verder bij het kopje *Dynamiek van desorptie*. Het is aannemelijk dat beide benaderingen daarom een zekere foutenmarge tot gevolg hebben. Theoretisch lijken de resultaten van een vrachtbenadering beter geschikt voor gebruik in modelberekeningen, want ze doen meer recht aan het gegeven dat de sorptieprocessen evenwichtsreacties zijn. De concentratiebenadering is in dat opzicht een meer black-box

benadering. Daar komt bij dat aangezien sorptie een evenwichtsproces is, dit niet los gezien zou mogen worden van de hoeveelheid stoffen die in de reactie betrokken zijn.

De resultaten van de vrachtbenadering zijn in absolute zin meer in overeenstemming met de resultaten van de het onderzoek in Duitsland dan de resultaten van de concentratiebenadering.

Alles bij elkaar lijkt de vrachtbenadering beter geschikt voor extrapolatie naar andere gistingsconcepten en slibsamenstellingen dan de concentratiebenadering.

TABEL 19 VERGELIJKING TUSSEN VRACHTBENADERING EN CONCENTRATIEBENADERING

	Vrachtbenadering	Concentratiebenadering
Aantal stoffen met verhoogde terugvoer uit gisting	9 mesofiel 12 thermofiel	3 mesofiel 4 thermofiel
Omvang van terugvoer	maximaal 3 %	tientallen procenten
Benodigde aannames bij toepassing in modelberekening	- belading van slib - belading van PAK	- centraathoeveelheid om vracht te kunnen berekenen

5.5.3 VERSCHIL TUSSEN MESOFIEL EN THERMOFIEL

Uit de laboratoriumexperimenten blijkt dat een groot aantal stoffen in de gisting desorberen. De concentratie neemt in de gisting voor sommige stoffen toe met een factor twee of meer. Bij toevoeging van poederkool blijkt dat een groot deel van de gedesorbeerde stoffen weer opnieuw adsorbeert. Waarschijnlijk is dit toe te schrijven aan de verhoogde temperatuur in combinatie met de pH-verlaging waardoor de kool verder beladen kan raken. Het temperatuureffect blijkt duidelijk uit de verhoogde terugvoer in thermofiele gisting ten opzichte van mesofiele gisting, zie Tabel 10 op pagina 13. Van bijvoorbeeld amisulpride neemt de terugvoer toe met een factor 7, zonder PAK. Bij toevoeging van PAK is deze verhoging met een factor 2. Dit temperatuureffect is wellicht ook verantwoordelijk voor een verdergaande resorptie van veel stoffen. Wellicht dat deze verdere sorptie tot een grotere concurrentie leidt voor die stoffen waarvan de terugvoer netto toeneemt (bijvoorbeeld: hydrochloorthiazide, diclofenac).

5.5.4 DYNAMIEK VAN DESORPTIE EN RESORPTIE IN RELATIE TOT HERKOMST VAN KOOL EN SLIB

In de labexperimenten blijkt dat van een klein aantal stoffen een klein deel in de gisting loslaat van spuislib. Als er vervolgens poederkool aanwezig is in het slib, resorbeert een groot deel van de vrijgekomen stoffen waardoor de resulterende concentratie in de waterfase lager wordt. Van een klein aantal stoffen is dit niet het geval, deze desorberen wel, maar resorberen niet. In de experimenten in Duitsland is onderzocht hoe deze dynamiek zich vertaalt in concentraties in het centraat, als zowel het slib als de beladen kool afkomstig zijn van dezelfde rwzi. De experimenten die door Leaf zijn uitgevoerd maakten gebruik van slib van de ene rwzi en beladen kool van een andere rwzi, maar zonder het bijbehorende spuislib. Uit dit experiment bleek dat een desorptie van het slib van de ene rwzi ook leidt tot resorptie aan beladen kool van een andere rwzi. Kanttekening hierbij is dat de kool in dit experiment nog niet volledig beladen was. Hiertegenover kan gesteld worden dat dit aspect wel juist is getest in het Duitse experiment, waar de maximale belading van de kool al had plaatsgevonden en waar ook 'extra' resorptie plaatsvond. Het is daarom aannemelijk dat dit effect ook in de praktijk zal blijven optreden bij menging van slibben met en zonder PAK van verschillende rwzi's.

5.5.5 CANDESARTAN

Uit de resultaten blijkt dat candesartan een stof is die voor een grote interne belasting zou kunnen zorgen. Zoals door Metzger en Joss is aangegeven, is het de vraag of dit daadwerkelijk zo is, of dat er sprake is van vorming van metaboliëten en terugval naar de moedercomponent. Dit zou daadwerkelijk het geval kunnen zijn, maar dat verandert niets aan het feit dat de vracht aan candesartan die als zodanig wordt gemeten in het centraat, in dezelfde orde grootte is als de dagelijkse aanvoer van candesartan naar de rwzi via het influent. De vraag is of in het influent een nog grotere vracht aan transformatieproducten of metaboliëten van candesartan aangetroffen wordt, die in actiefslibtank en/of de gisting terugvalt in de moedercomponent.

5.5.6 NAGESCHAKELDE PAK-DOSERING VERSUS PACAS

Zoals al eerder benoemd is de actiefkool die in de Nederlandse gistingsproeven gebruikt is, afkomstig uit een systeem met nageschakelde kooldosering, nog voordat deze teruggevoerd werd naar de actiefslibtank. Deze kool is dus nog niet zover beladen als normaal het geval zou zijn op de rwzi Dülmen, en dus ook niet zoals bij een PACAS-toepassing het geval zou zijn. Daar komt bij dat de vracht toegevoegde PAK relatief hoger is in vergelijking met de hoeveelheid slib. Dit is een interessante bijkomstigheid van deze proef, omdat er in deze proef dus een overdosering van 'resorptiecapaciteit' is gedaan. Dit heeft echter niet geleid tot een verlaagde terugvoer van stoffen waarvan aangenomen mag worden dat ze verliezen in de concurrentiestrijd om adsorptieplekken. Het lijkt aannemelijk dat behalve temperatuur en wellicht pH-effecten ook andere matrix effecten een rol spelen. Er is namelijk voor de meeste stoffen wel een trend zichtbaar tussen de beide Nederlandse experimenten. Deze trends kunnen lang niet alle ook doorgetrokken worden in het Duitse experiment.

6

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

6.1 ALGEMEEN

De hoofdconclusie van dit rapport is dat bij toepassing van PAK in de waterlijn de terugvoer van gidsstoffen vanuit de slibgisting verwaarloosbaar klein is. Het meest representatieve pilotonderzoek dat in de literatuur is aangetroffen geeft een maximale terugvoer van 1,4% van één van de met het influent aangevoerde stoffen.

Zoals op basis van de pilot- en labexperimenten verwacht werd zijn er met de modelberekeningen geen situaties gevonden waar toepassing van PAK leidt tot een significante verhoging van de interne belasting vanuit een centrale gisting.

In Duitse onderzoeken, waar op sommige rwzi's al jaren actiefkool wordt gedoseerd, is nog nooit een toename van de effluentconcentratie gerapporteerd. Dit bevestigt de centrale thesis zoals die door de Duitse onderzoekers werd gesteld, namelijk dat er weliswaar terugvoer van medicijnresten plaatsvindt, maar dat dit niet om praktijkrelevante hoeveelheden gaat.

6.2 CONCLUSIES PER ONDERZOEKSVRAAG

VERGISTING ZONDER TOEVOEGING VAN PAK – LABEXPERIMENTEN

1. Welke micro's komen vrij, en wat is daarin de bandbreedte, omvang en nauwkeurigheid?
*In het Duitse onderzoek blijkt dat in de vergisting **alle** microverontreinigingen deels vrijkomen. Betrokken op de influentvracht varieert deze afhankelijk van welke stof het betreft tussen 0,1 en 1,4%.*
2. Welke gidsstoffen komen vrij en wat is daarin de bandbreedte, omvang en nauwkeurigheid?
*Bij de experimenten in Nederland en Duitsland met mesofiele gisting werd behalve voor gabapentine en sulfamethoxazol voor **alle** gidsstoffen een interne belasting vanuit de sliblijn waargenomen, variërend van 0,1% tot 3,8% (amisulpride)³ van de influentvracht. Bij de Nederlandse experimenten met thermofiele gistingsproeven had alleen gabapentine geen interne belasting en werd de range voor de overige stoffen groter: van 0,1% tot 29,5 (amisulpride)%.*
3. Kunnen de verschillen verklaard worden op basis van stoffeigenschappen?
Er zijn geen trends gevonden in de eigenschappen die in verband worden gebracht met het adsorptiegedrag (o.a. pKa, Log Kow, Log Koc, lading).

VERGISTING ZONDER TOEVOEGING VAN PAK – MODELBEREKENINGEN MET VRACHTBENADERING

4. Hoe verhoudt een interne terugvoer van micro's zich tot de aanvoer via influent bij verschillende gistingsconfiguraties, zonder toevoeging van PAK?
Op basis van modelberekeningen met vrachtbenadering wordt ingeschat dat bij mesofiele gisting via de interne belasting slechts twee stoffen een terugvoer bereiken van meer dan 1% van de met influent aangevoerde hoeveelheid (clarithromycine 1,7% en amisulpride 1,1%). Bij thermofiele gisting zijn dat twee stoffen: amisulpride 1,2% en irbesartan 1,3%.
- 3 Exclusief candesartan; op advies van Metzger en Joss zijn de stoffen candesartan en irbesartan hier niet meegenomen.

5. Wat is de invloed van de te vergisten slibstroom: primair slib, secundair slib?

Dit onderscheid is niet te maken op basis van de nu beschikbare data.

EFFECTEN VAN TOEVOEGING VAN POEDERKOOL - LABEXPERIMENTEN

6. Wat is de invloed van de toevoeging van poederkool?

Poederkool verlaagt van een aantal stoffen de interne belasting, en voor een aantal andere stoffen verhoogt het deze (zie ook volgende vraag).

7. Wat is de invloed van temperatuur: mesofiele of thermofiele gisting?

Bij thermofiele gisting verhoogt de interne belasting voor 4 stoffen, bij mesofiel geldt dat voor 3 stoffen.

Bij thermofiele gisting verlaagt de interne belasting voor 11 stoffen, bij mesofiele gisting geldt dat voor 10 stoffen.

8. Wat is de invloed van slibvoorbehandeling: wel of geen voorbehandeling met thermische druk hydrolyse?

Dat is op basis van de nu beschikbare data niet te zeggen.

9. Wat is de invloed van dosering van metaalzouten: wel of geen dosering van metaalzouten op de gisting?

Dat is op basis van de nu beschikbare data niet te zeggen.

EFFECTEN VAN TOEVOEGING VAN POEDERKOOL – MODELBEREKENINGEN MET VRACHTBENADERING

10. Schaalgrootte: decentraal (alleen eigen slib) of centraal (met slib van andere zuiveringen):

Op basis van modelberekeningen gebaseerd op een vrachtbenadering blijkt dat de maximale interne belasting voor een klein aantal stoffen zo'n 3 procent bedraagt van de aanvoer met influent.

6.3 KENNISHIATEN EN VERVOLGONDERZOEK

Omdat de voorgaande conclusies gebaseerd zijn op pilots en labproeven en modelberekeningen, verdient het aanbeveling om op beperkte schaal de uitkomsten in de dagelijkse praktijk te verifiëren.

Geadviseerd wordt om in de komende tijd bij de verdere implementatie van poederkool-dosering en de monitoring van rwzi's met poederkooldosering ook de centraatkwaliteit te volgen. Hierbij zijn de volgende onderwerpen relevant:

- Nadere analyse van metaboliëten en transformatieproducten van sartanen (candesartan, irbesartan, valsartan) in het centraat. Zodoende kan een betrouwbaardere massabalans opgesteld worden voor deze stoffen. Hiermee kunnen de twijfels over een al dan niet verhoogde terugvoer van deze stoffen via centraat worden weggenomen.
- Nadere analyse van de stoffen diclofenac, hydrochloorthiazide en benzotriazool in centraat. Dit zijn de stoffen die volgens de labexperimenten een beperkt verhoogde interne belasting laten zien bij toepassing van poederkool. Deze metingen zouden moeten plaatsvinden op de rwzi's waar het slib wordt vergist uit installaties waar PAK wordt gedoseerd. Ter referentie dient dit te gebeuren op rwzi's waar centrale vergisting plaatsvindt van rwzi's zonder PAK-dosering.

Ten laatste, de labexperimenten met TDH laten zien dat grotere hoeveelheden microverontreinigingen worden vrijgemaakt bij deze voorbehandelingsmethode. Door vergistingsproeven met dit voorbehandelde slib kan worden onderzocht wat voor effect deze voorbehandeling heeft op de interne belasting van een rwzi.

7

BIBLIOGRAFIE

1. Schuman, E. *Vergisting PACAS-slib: effect op microverontreinigingen*. (2021).
2. Schuman, E. *Labtesten effect Cambi op microverontreinigingen aan poederkool*. (2020).
3. J. Meckes S. Metzger H. Kapp. Untersuchungen zum Spurenstoffbindungs-verhalten von Pulveraktivkohle unter anaeroben Bedingungen-Abschlussbericht. (2014).
4. Díaz, I., Díaz-Curbelo, A., Pérez-Lemus, N., Fdz-Polanco, F. & Pérez-Elvira, S. I. Traceability of organic contaminants in the sludge line of wastewater treatment plants: A comparison study among schemes incorporating thermal hydrolysis treatment and the conventional anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* **305**, 123028 (2020).
5. Samaras, V. G., Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Mamais, D. & Lekkas, T. D. Fate of selected emerging micropollutants during mesophilic, thermophilic and temperature co-phased anaerobic digestion of sewage sludge. *Bioresour. Technol.* **162**, 365–372 (2014).
6. Gonzalez-Gil, L. *et al.* Is anaerobic digestion effective for the removal of organic micropollutants and biological activities from sewage sludge? *Water Res.* **102**, 211–220 (2016).
7. Taboada-Santos, A., Braz, G. H. R., Fernandez-Gonzalez, N., Carballa, M. & Lema, J. M. Thermal hydrolysis of sewage sludge partially removes organic micropollutants but does not enhance their anaerobic biotransformation. *Sci. Total Environ.* **690**, 534–542 (2019).
8. Narumiya, M., Nakada, N., Yamashita, N. & Tanaka, H. Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. *J. Hazard. Mater.* **260**, 305–312 (2013).
9. Carballa, M., Omil, F., Alder, A. C. & Lema, J. M. Comparison between the conventional anaerobic digestion of sewage sludge and its combination with a chemical or thermal pre-treatment concerning the removal of pharmaceuticals and personal care products. *Water Sci. Technol.* **53**, 109–117 (2006).
10. Reyes-Contreras, C. *et al.* Organic micropollutants in sewage sludge: influence of thermal and ultrasound hydrolysis processes prior to anaerobic stabilization. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1534892> **41**, 1358–1365 (2018).
11. Zhang, X. & Li, R. Variation of antibiotics in sludge pretreatment and anaerobic digestion processes: Degradation and solid-liquid distribution. *Bioresour. Technol.* **255**, 266–272 (2018).
12. STOWA 2018-02; PACAS poederkooldosering in actiefslib voor verwijdering van microverontreinigingen. Onderzoek naar effectiviteit en efficiëntie op rwzi Papendrecht, STOWA, 2018

BIJLAGE 1

OVERZICHT ZOEKTERMEN

GEBRUIKTE ZOEKTERMEN:

11. Thermische drukhydrolyse EN microverontreinigingen
12. Mesofiele vergisting EN micro
13. Mesofiele vergisting EN metoprolol
14. Mesofiele vergisting EN sotalol
15. Mesofiele vergisting NOT biogas
16. Vergisting EN microverontreinigingen vrijkomen
17. Vergisting EN microverontreinigingen
18. Mesofiele vergisting EN microverontreiniging
19. Mesofiele vergisting EN ibuprofen
20. Mesofiele vergisting EN microverontreinigingen release
21. Microverontreiniging EN slibverwerking
22. Geneesmiddelen EN slibverwerking
23. Slib EN vergisting EN microverontreinigingen
24. Mechanism release micropollutants AND digestion
25. Micropollutant release AND mechanism AND anaerobic digestion
26. Micropollutant release anaerobic digestion
27. Anaerobic degradation AND micropollutants AND activated carbon
28. Micropollutant AND activated carbon AND sludge digestion
29. Micropollutant release AND activated carbon AND digestion
30. Mesophilic digestion AND metal dosing AND micropollutants
31. Mesophilic digestion AND micropollutants
32. Thermophilic digestion AND micropollutants
33. Thermophilic digestion AND micropollutants AND activated carbon

TOELICHTING TOETSINGSKADER

Onderwerp	Risico	Onderzoeksvraag	Beheersmaatregelen	“Beoordeling in te vullen door de auditor”
CONDITIES				
Laboratorium	Verschillende laboratoria gaan verschillend om met monsters. Denk aan bewaarmethode, standtijd monster voor meting, blancometing, enkel, duplo of triplo. Dit zou invloed kunnen hebben op de metingen en de resultaten, waardoor ze minder goed/niet vergelijkbaar zijn met andere resultaten of niet voldoen aan de kwaliteitseisen.	Hoeveel impact hebben de onderlinge verschillen tussen de labs op de meetresultaten?	Zorg ervoor dat de datasets zo weinig mogelijk onderling verschillen. Bekijk de procedures van de laboratoria en stel vast of deze aan de kwaliteitseisen voldoen. Kwaliteitseisen: bewaarmethode gekoeld en maximaal 1x ontdooid; Standtijd maximaal 2 weken, wanneer gefilterd; Duplo (?)	Welke laboratoria nemen we wel/niet mee? Of ligt dat aan de beschikbare datasets?
Jaar	Een oudere dataset is minder representatief voor de huidige situatie.	Bij welk jaartal worden datasets wel/niet meegenomen?	Zo recent mogelijke datasets meenemen, maar dit ligt vooral aan de beschikbare data.	Waar stellen we de grens? Of ligt dat aan de beschikbare datasets?
Methode	Verschillende methodes zijn lastig/niet te vergelijken.	Hoe gaan verschillende methodes vergeleken worden?		Als de dataset wordt meegenomen, gaat er een standaarddeviatie over de dataset wanneer hij vergeleken wordt met een andere methode?
Rapportagegrens en omgang	Iedere meetmethode voor een medicijn of component heeft een rapportagegrens. Indien de concentratie onder de rapportagegrens ligt, kan op verschillende manieren met de resultaten worden omgegaan: Hulst-Colina-Kras methode of de Volkert Bakker methode.	Welke methode is gebruikt en hoe is deze te vergelijken met andere datasets die een andere methode gebruiken?		Als de daadwerkelijke data bekend is, kunnen we alles omzetten naar 1 omgangsmethode. Of is dit teveel werk?
Opzet gistingstest				
Small/full-scale	Het risico bestaat dat wanneer een techniek wordt opgeschaald, dat er factoren meespelen die ervoor zorgen dat processen zich anders gaan gedragen/uiten. Het theoretisch vertalen van small-scale naar full-scale om zo technieken/processen te vergelijken kent onnauwkeurigheid.	Zijn de resultaten verkregen uit small- of full-scale en zijn deze te vertalen naar vergelijkbare resultaten?	Datasets meenemen die zoveel mogelijk uit dezelfde scale komen, zodat onnauwkeurigheden tijdens het vertalen vermeden worden. Dit ligt mede aan de beschikbare datasets.	Gaat er een standaarddeviatie over de dataset wanneer hij vergeleken wordt met een andere dataset die een andere scale heeft, naast het feit dat een van de twee wordt geupscaled/gedownscaled?
GEMETEN STOFFEN				
Gidsstoffen	-	-	-	
Meer dan gidsstoffen	-	-	-	
Minder dan gidsstoffen	Weinig data waardoor datasets incompleet lijken en lastiger te vergelijken zijn.	Wanneer er minder metingen zijn verricht dan de gidsstoffen, welke reden was hier van toepassing?	Datasets meenemen die (meer dan) gidsstoffen hebben gemeten. Dit is afhankelijk van de beschikbare datasets.	De stoffen die wel gemeten zijn, kunnen meegenomen worden.
Geen gidsstoffen	Niet te vergelijken met datasets waar alleen gidsstoffen zijn gemeten.	Welke redenatie zat erachter om alleen geen gidsstoffen mee te nemen.	Waar mogelijk datasets niet meenemen waar geen gidsstoffen zijn gemeten.	Deze datasets niet meenemen, aangezien ze lastig te vergelijken zijn.

Onderwerp	Risico	Onderzoeksvraag	Beheersmaatregelen	“Beoordeling in te vullen door de auditor”
BIJDRAGE AAN MASSABALANS				
Bijdrage aan massabalans	Datasets zijn incompleet, waardoor ze geen volledige bijdrage kunnen leveren aan de massabalans. Een ander risico is dat verschillende datasets van verschillende technieken worden vergeleken, waardoor de massabalans een zorgvuldige afweging moet zijn (gebaseerd op aannames).	Zijn de datasets te vergelijken, waardoor een massabalans opgemaakt kan worden?	Datasets meenemen die te vergelijken zijn of zoveel mogelijk dezelfde omstandigheden hadden.	Gaat er een standaarddeviatie over de dataset wanneer hij vergeleken wordt met een andere dataset andere parameters heeft?
MEETONZEKERHEDEN				
Meetonzekerheden	Meetonzekerheden worden niet benoemd, waardoor er geen rekening mee gehouden wordt.	Zijn er meetonzekerheden in de dataset? Zo ja, welke?	Noteer de meetonzekerheden zorgvuldig en verwerk deze op gepaste wijze.	Wanneer de meetonzekerheden niet te groot zijn (expert mening), wordt de dataset meegenomen.

RESULTATEN BEOORDELING DATASETS

Nr.	Onderwerp	Dataset 1	Dataset 2	Dataset 3	Dataset 4
	Naam	Labtesten effect Cambi op microverontreinigingen aan poederkool	Vergisting PACAS-slib: effect op microverontreinigingen	Echten	Traceability of organic contaminants in the sludge line of wastewater treatment plants
0	Bron & auteur	LeAF, Els Schuman	LeAF, Els Schuman	AD eco advies, Anja Derksen	Elsevier, Bioresource Technology, Diaz
1	Conditie				
1.01	Laboratorium	Royal HaskoningDHV, Aqualysis	LeAF, Aqualysis	Aqualysis	Department of chemical engineering, University of Valladolid, Spain
1.02	Jaar	2020	2021	2015	2020
1.03	Methode	Slibvergisting op labschaal, inclusief blanco, TDH in enkelvoud getest op spuislib Tilburg en slib Mierlo	Slibvergisting op labschaal, inclusief blanco. In duplo getest op slib met poederkool. Gidsstoffen, DS & ODS, pH, VFA, biogas gemeten	Slib RWZI Echten wordt achtereenvolgens thermofiel en mesofiel vergist wordt vergeleken met slib RWZI Echten dat voorbehandeld is met TDH voordat het thermofiel&mesofiel is vergist	Mesofiele slibvergisting van primair en secundair slib op full-scale, thermische hydrolyse op labschaal en dan vergist op labschaal. Gemeten parameters: TS, VS, COD, sCOD, TKN, NH ₄ ,
1.04	Rapportagegrens	Ja	Ja	Ja	Niet genoemd
1.05	Omgang rapportagegrens	Hulst-Colina-Krast methode	Niet genoemd	Waardes worden genoteerd als <rapportagegrens	-
1.06	Opzet gistingstest	Batchtest. Gebruikt poederkool uit Duitsland. Slib ontwaterd spuislib en secundair slib. 2% poederkoolconcentratie, testen zijn met spuislib, sec slib en 25%:75% verhouding getest, 165 graden voor 20 min.	Continue test. Slibvergisting op labschaal, thermofiele (52°C) en mesofiele (35°C) test in duplo en blanco. Digestaat/poederkool mengsel na 2, 9, 16, en 24 dagen geanalyseerd. Vanaf dag 2 is er 3x per week slib met poederkool gevoed. Micro's gemeten op dag 2 en dag 24	De TDH installatie wordt naar verwachting in februari/maart in gebruik genomen. Er wordt uitgegaan van drie bemonsteringen voorafgaand aan de in gebruik name van TDH installatie en drie bemonsteringen als de installatie stabiel draait. De verwachting is dat dit binnen enkele maanden is. De bemonsteringen worden in drievoud uitgevoerd om inzicht in de spreiding te krijgen	Anaerobe vergisting vergeleken met anaerobe vergisting met thermische hydrolyse als voorbehandeling
1.07	Small/full-scale	Labschaal	Labschaal	Full-scale	Full-scale & labschaal
2	Gemeten stoffen				
2.01	Gidsstoffen	1,2,3-benzotriazol, som 5&5-methyl-1H-benzotriazol, metoprolol, furosemide, diclofenac, venlafaxine, sotalol, candesartan, amisulpride, carbamazepine, trimethoprim, citalopram, hydrochloorthiazide, irbersartan, claritromycine, sulfamethoxazol, propranolol, gabapentine	1,2,3-benzotriazol, som 4&5-methyl-1H-benzotriazol, azitromycine, metoprolol, furosemide, diclofenac, venlafaxine, sotalol, candesartan, amisulpride, carbamazepine, trimethoprim, citalopram, hydrochloorthiazide, irbersartan, claritromycine, sulfamethoxazol, propranolol, gabapentine	furosemide, 1,2,3-benzotriazol, carbamazepine, claritromycine, diclofenac, gabapentine, hydrochloorthiazide, irbersartan, metoprolol, sotalol, sulfamethoxazol, trimethoprim	diclofenac
2.02	Meer dan gidsstoffen	Nee	Nee	Ja	Ja
2.03	Minder dan gidsstoffen	Nee	Nee	Ja	Ja

Nr.	Onderwerp	Dataset 1	Dataset 2	Dataset 3	Dataset 4
2.04	Geen gidsstoffen	-	-	ibuprofen, lincomycine, ivermective, oxytetracyline, metformine, acetylsulfamethoxazole, amiodarone, atenolol, zatiromycine, capectiabine, cyclofosfamide, gemfibrozil, ifosfamide, jomeprol, naproxen, paracetamol, amidotrizoïnezuur, benzafibraat, ciprofloxacine, clindamycine, clozapine, dimetridazol, dipyridamol, fenazon, jopamidol, ketoprofen, lidocaine, oxazepam, pentoxifylline, pipamperon, valsartan	ibuprofen, methylparaben, ethylparaben, propylparaben, naproxen, triclosan, bisphenol, clofbric acid, salicylic acid
3	Bijdrage aan massabalans				
3.01			-		Massabalans opgesteld
4	Meetonzekerheden				
4.01		Testen zijn in enkelvoud uitgevoerd. Poederkool is gebruikt en kunnen dus ook slibdeeltjes bevatten. Het is niet uit te sluiten of deze slibdeeltjes ook (deels) een rol speelden in de waargenomen resultaten	Biogasmetingen zijn onzeker aangezien er technische problemen waren met de gaszakken. Voeding is batchgewijs gedaan in plaats van continue, wat op full-scale het geval is.		Niet genoemd
5	Resultaten				
5.01	Resultaten	TDH kan leiden tot verhoogde microverontreinigingconcentratie in de vloeistoffase	PACAS heeft effect op vrijkoming microverontreinigingen. Mesofiel: 3 stoffen negatief effect (verhoogde concentratie na AD met PAK dan zonder PAK), 9 stoffen positief effect (lagere concentratie na AD met PAK dan zonder PAK), 7 stoffen geen effect. Thermofiel: 4 stoffen negatief effect, 10 stoffen positief effect, 4 stoffen geen effect	TDH heeft nooit echt goed gewerkt. Maximaal was 10% van het slib behandeld door TDH. Er zijn maar 3 sets metingen gedaan ipv 6. Ook is onduidelijk of de TDH in gebruik was tijdens de metingen. Aanname is dat de TDH invloed verwaarloosbaar is en dat de metingen die gedaan zijn gebruikt kunnen worden in het scenario thermofiele gisting met metaaldosering	Microverontreinigingen lieten een sterke neiging zien tot accumulatie in de vaste fase (>90%) ondanks thermische en ontwateringsprocessen. TH liet grotere verwijderingsefficiëntie zien dan conventionele AD (afname in waterfase) en zou dus de biosolids waarden van slibbehandeling kunnen vergroten door meer verwijdering en ontwaterbaarheid.
5.02	Drogestof balans/afbraak (%) en	Niet genoemd	Niet genoemd		VS removal is 35% in conventionele AD en 40% in TH + AD. Thermische hydrolyse vermindert de massa flow rate van biosolids (40-60%), ratio van solids (50-100%), organische stof (5-26%) en stikstof (8-13%).

Nr.	Onderwerp	Dataset 5	Dataset 6	Dataset 7	Dataset 8	Dataset 9
	Naam	Fate of selected emerging micropollutants during mesophilic, thermophilic and temperature co-phased anaerobic digestion of sewage sludge	Is anaerobic digestion effective for the removal of organic micropollutants and biological activities from sewage sludge	Thermal hydrolysis of sewage sludge partially removes organic micropollutants but does not enhance their anaerobic biotransformation	Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion	Comparison between the conventional anaerobic digestion of sewage sludge and its combination with a chemical or thermal pre-treatment concerning the removal of pharmaceuticals and personal care products
0	Bron & auteur	Elsevier, Bioresource Technology, Samaras	Elsevier, Water Research, Gonzalez	Elsevier, Science of the Total Environment, Taboada	Elsevier, Hazardous Materials, Narumiya	Water Science & Technology, Carballa
1	Conditie					
1.01	Laboratorium	Department of environment, University of Aegean, Greece	Department of chemical engineering, University of Santiago de Compostela, Spain	Department of chemical engineering, University of Santiago de Compostela, Spain	Research center for environmental quality management, Kyoto university	Department of chemical engineering, University of Santiago de Compostela, Spain
1.02	Jaar	2014	2016	2019	2013	2006
1.03	Methode	Mesofiele en thermofiele slibvergisting van primair en secundair slib (50/50)	Mesofiele en thermofiele vergisting van primair en secundair slib (70/30)	Mesofiele vergisting vergeleken met mesofiele vergisting met een thermische hydrolyse voorbehandeling. Temperatuur, biogas, pH, PA, TA, COD, TS, VS, TKN, TAN en VFA is gemeten	Mesofiele vergisting vergeleken met thermofiele vergisting van primair en secundair slib	Mesofiele en thermofiele vergisting vergeleken van 70/30 primair en secundair slib. pH, temperatuur, biogasproductie, TS, TA, VFA zijn gemeten
1.04	Rapportagegrens	Niet genoemd	Ja	Ja	Ja	Nee
1.05	Omgang rapportagegrens	-	Waardes niet gerapporteerd wanneer <LOQ	Waardes niet gerapporteerd wanneer <LOQ	Niet genoemd	-
1.06	Opzet gistingstoef	Single stage systeem, SRT 20 dagen, getest voor 333 dagen zonder spiking van microverontreinigingen. Constante voeding	Slibvergisting op labschaal, thermofiel (55°C) en mesofiel (37°C) in enkelvoud. 1 maal daags gevoed met slib en geopereerd voor 330 dagen.	Thermische hydrolyse op pilotschaal, slib behandeld voor 20 min op 170°C. Daarna labschaal anaerobe reactoren voor mesofiele vergisting (37°C, 115 dagen) met een prim/sec slib van 70/30 verhouding. 1 maal daags gevoed met slib	Vijf fullscale plants zijn gesampled. Drie mesofiele (30, 32, 36°C) en twee thermofiele (51 & 55°C).	Slibvergisting op labschaal, thermofiel (55°C) en mesofiel (37°C). Voeding driemaal daags. Metingen zijn gedaan nadat steady state was bereikt (1-2xSRT)
1.07	Small/full-scale	Labschaal	Labschaal	Pilot en labschaal	Fullscale	Lab scale
2	Gemeten stoffen					
2.01	Gidsstoffen	diclofenac	diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim, carbamazepine, citalopram	diclofenac, sulfamethoxazole, trimethoprim, carbamazepine, citalopram	Azithromycine, carbamazepine, clarithromycine, diclofenac, furosemide, ibuprofen, metoprolol, propranolol, sulfamethoxazole, trimethoprim	carbamazepine, ibuprofen, diclofenac, sulfamethoxal
2.02	Meer dan gidsstoffen	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
2.03	Minder dan gidsstoffen	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja

Nr.	Onderwerp	Dataset 5	Dataset 6	Dataset 7	Dataset 8	Dataset 9
2.04	Geen gidsstoffen	ibuprofen, nonylphenol, nonylphenol monoethoxylate, nonylphenol diethoxylate, triclosan, bisphenol A, ketoprofen, naproxen	ibuprofen, galaxolide, tonalide, celestolide, erythromycin, roxithromycin, fluoxetine, triclosan, 4-octylphenol,, 4-nonylphenol, estrone, 17b-estradiol, 17a-ethinylestradiol	ibuprofen, galaxodlide, tonalide, celestolide, naproxen, erythromycin, roxithromycin, fluoxetine, diazepam, triclosan, estrone, 17b-estradiol, 17a-ethinylestradiol	Azacetaminophen, antipyrine, atenolol, bezafibrate, caffeine, chloromphenicol, ciprofloxacin, clenbuterol, clofibrac acid, crotamiton, cyclophosphamide, DEET, diltiazem, dipyrindamole, erythromycine, indometacine, isopropylantipyrine, ketoprofen, mefanimic acid, nalidixic acid, norfloxacin, ofloxacin, pirenzapine, primidone, roxithromycine, salbutamol, sulfadimethoxine, sulfadimidine, sulfamerazine, sulfamonomethoxine, sulfapyridine, sulfathiazole, sulpride, tetracycline, theophylline, triclocarban, triclosan	Galaxolide, tonalide, diazepam, naproxen, iopromide, roxithromycine, estrone, 17b-estradiol, 17a-ethinylestradiol
3	Bijdrage aan massabalans					
3.01		Massabalans opgesteld	-	-	-	Massabalans opgesteld
4	Meetonzekerheden					
4.01		Statistiek: geen significant verschil tussen mesofiel en thermofiele vergisting	Statistiek: metingen micro's heeft n=4	Statistiek: metingen micro's heeft n=3	Statistiek: metingen micro's heeft n=5	Statistiek: average value and standard deviation of 2 - 3 samples
5	Resultaten					
5.01	Resultaten	Microverontreinigingen ondergingen microbiële afbraak. Voor ibuprofen en diclofenac was er geen significant verschil in verwijdering tussen mesofiel en thermofiel. Allebei ongeveer 95% uit de slibfase. Of het afbraak is of naar de waterfase gaat is niet duidelijk	Twee fases: I 30 d SRT; II 20d SRT voor mesofiel en thermofiel. Fase I: afname van gidsstoffen voor mesofiel. Voor thermofiel iets minder. Fase II: afname van gidsstoffen voor mesofiel. Voor thermofiel hetzelfde of iets meer voor sommige stoffen.	TH zorgt niet voor betere oplossing van microverontreinigingen die aan slibdeeltjes gesorbeerd zijn. In sommige gevallen (IBP, CBZ) zorgt TH voor mindere oplosbaarheid. TH zorgt er wel voor dat de opgeloste microverontreinigingen verwijderd worden. Het verwijderingspercentage van ibuprofen is dan ook significant hoger voor TH+AD dan voor alleen AD.	Fate of microverontreinigingen in AD. Er zijn thermofiele en mesofiele AD's ondezocht, maar er wordt geen specifiek onderscheid daarin gemaakt in de resultaten. Dit artikel spreekt over verwijdering van micro's uit sludge of het dan de waterfase ingaat of afgebroken wordt is niet duidelijk	Removal wordt hier gedefinieerd als geen aanwezigheid in het effluent of is het slib. Thermofiele AD zorgt voor iets betere verwijdering dan mesofiele AD voor ibuprofen en diclofenac. Carbamazepine wordt niet verwijderd en sulfamethozale compleet. Ook is thermische voorbehandeling getest en er was geen significant invloed op verwijdering.

Nr.	Onderwerp	Dataset 5	Dataset 6	Dataset 7	Dataset 8	Dataset 9
5.02	Drogestof balans/afbraak (%) en	Fase 1. VS removal: mesofiel = gemiddeld 42%, thermofiel = gemiddeld 42%. VSS removal: mesofiel = gemiddeld 45%, thermofiel = gemiddeld 34%. Fase 2. VS removal: mesofiel = 44%. Thermofiel = 33%. VSS removal mesofiel = 46%. Thermofiel = 31%	DS voor en na proef gemeten, maar doordat continue proef is, is balans lastig. Gemiddelde VS removal (SRT=40d): MAD = 58%, TAD = 50%. VS removal (SRT=30d): MAD = 62%, TAD = 54%. Met SRT 30d is loading rate minimaal 0,1 g COD/L hoger	VS removal mesofiel = 48%. VS removal TH + mesofiel = 53%	VSS reductie van mesofiel (30, 32, en 36 graden) was 63%, 60% en 58% respectievelijk. Voor thermofiele vergisting (51 en 55 graden celcius) was dit 64% en 58%	VS (VSS tussen haakjes) removal voor TH pretreatment is 0-5% (0-20%). In totaal kwam dit dan uit op 69% (69%) voor 20 d SRT en 62% (56%) voor 10 d SRT voor mesofiele AD met TH. Conventionele mesofiele AD was voor 20 d SRT 64% (61%) en voor 10 d SRT 51% (50%). In totaal kwam dit dan uit op 64% (61%) voor 10 d SRT en 48% (39%) voor 6 d SRT voor thermofiele AD met TH. Conventionele thermofiele AD was voor 10 d SRT 61% (61%) en voor 6 d SRT 56% (53%).

BIJLAGE 4

UITGANGSPUNTEN MODELBEREKENINGEN

UITGANGSPUNTEN VOOR DE MODEL-RWZI

	Standaard zuivering	
	100.000	i.e.
Debiet	875	m3/h
Debiet	21000	m3/dag
Slibproductie	3,53	ton DS/dag
Slibproductie	35,3	gram/i.e/dag

Voor het vertalen naar kentallen voor de vrachtbenadering zijn de volgende data gebruikt van de Nederlandse labproeven

	Unit	Arnhem slib	Arnhem digestaat	Den bosch digestaat	Oijen ingedikt slib	Poederkool
ds	g/kg	60	35,6	69,5	101	157
ods	g/kg	49,3	25,9	44	83,6	91,2
% OS in DS	%	82%	73%	63%	83%	58%

	Mesofiel				Thermofiel		
	Start		Voeding per keer		Start		Voeding per keer
	Digestaat amher	Poederkool	Arnhem slib	Poederkool	Digestaat den bosch	Poederkool	Oijen slib
gram natgewicht	703	47	71	8	702	93	84
gram natgewicht	704		71		701		84
gram DS, PAK	25,0	4,3	4,3	0,7	48,8	8,5	8,5
gram DS, ref	25,1		4,3		48,7		8,5

	Mesofiel	Thermofiel	Unit
totaal volume gevoed, test	711	900	ml
totaal volume gevoed, referentie	639	756	ml
volume einde, test	961	1195	ml
volume einde, referentie	843	957	ml
vracht kool bij start	4,29	8,48	gr
vracht kool totaal gevoed	6,57	22,61	gr
vracht slib bij start, test	25,03	48,79	gr
vracht slib bij start, ref	25,06	48,72	gr
totaal slib gevoed, test	38,34	76,36	gr
totaal slib gevoed, ref	38,34	76,36	gr
totaal slibvracht in gisting geweest, test	63,37	125,15	gr
totaal slibvracht in gisting geweest, ref	63,40	125,08	gr
totale kool vracht in gisting (geweest), test	10,85	31,09	gr
totale kool vracht in gisting (geweest), ref	0,00	0,00	gr

Uitgangspunten die gebruikt zijn bij de bepaling van slibbelading in gemiddelde rwzi:

Bron:			
Watson database			
		Influent gem.	Effluent gem.
123bentazl	ug/l	4,98	2,269
amspde	ug/l	0,00507	0,01414
aztmcne	ug/l	1,007	0,6212
candstn	ug/l	0,09617	0,1296
carbmzpne	ug/l	0,5793	0,5012
citlpm	ug/l	0,1356	0,1159
clartmcne	ug/l	0,3228	0,2117
Dclofnc	ug/l	0,5407	0,422
fursmde	ug/l	2,542	1,291
gabptne	ug/l	4,122	2,288
HCitazde	ug/l	2,206	1,064
irbstan	ug/l	1,545	1,525
metpll	ug/l	1,993	1,535
propnll	ug/l	0,1077	0,06793
s45C1y1Hbzta	ug/l	0,8836	0,8515
sotll	ug/l	1,392	1,057
sulfmtoazl	ug/l	0,5304	0,1316
Tmtpm	ug/l	0,1368	0,0813
venlfxne	ug/l	0,3056	0,3006

Uitgangspunt berekeningen PAK-belading

SLIB MET PAK				
Bron:				
Papendrecht		PAK-dosering (mg/l)	15	
		Verwijderingspercentage rwzi zonder PAK	Verwijderingspercentage met PAK	Verwijderingspercentage door PAK
123bentazl	ug/l	49%	84%	35%
amspde	ug/l			
aztmcne	ug/l	12%	35%	23%
candstn	ug/l			
carbmzpne	ug/l	-1%	74%	75%
citlpm	ug/l			
clartmcne	ug/l	37%	61%	24%
Dclofnc	ug/l	25%	61%	36%
fursmde	ug/l	26%	65%	39%
gabptne	ug/l			
HCitazde	ug/l	17%	70%	53%
irbstan	ug/l			
metpll	ug/l	29%	90%	62%
propnll	ug/l	33%	95%	62%
s45C1y1Hbzta	ug/l	1%	84%	83%
sotll	ug/l	26%	75%	49%
sulfmtoazl	ug/l	60%	80%	20%
Tmtpm	ug/l	77%	90%	13%
venlfxne	ug/l			

Berekende release van microverontreinigingen vanuit de Nederlandse labproeven, als procent van de in de gisting ingebracht hoeveelheid.

	Mesofiel zonder PAK	Mesofiel met PAK	Thermofiel zonder PAK	Thermofiel met PAK
1,2,3-benzotriazool	0,17%	0,1%	0,40%	-0,6%
amisulpride				
azitromycine	0,54%	0,1%	0,59%	0,2%
candesartan				
carbamazepine	1,23%	0,0%	1,11%	0,1%
citalopram	0,66%		0,32%	
claritromycine	0,55%	0,0%	0,26%	0,1%
diclofenac	1,01%	-1,6%	-0,27%	4,1%
furosemide	-0,40%	-0,3%	0,06%	0,5%
gabapentine	-0,41%		0,00%	
hydrochloorthiazide	-0,11%	0,3%	0,03%	-2,0%
irbesartan	-21,85%		2,84%	
metoprolol	0,78%	0,0%	0,54%	0,0%
propranolol	0,39%	0,1%	0,42%	0,2%
som 4- en 5-methyl-1H-benzotriazool	-0,24%	-1,2%	203,76%	-0,7%
sotalol	0,50%	0,0%	0,07%	0,1%
sulfamethoxazol	0,00%	-0,1%	0,01%	0,0%
trimethoprim	0,03%	0,1%	0,06%	0,1%
venlafaxine	0,37%		20,43%	

BIJLAGE 5

TESTRESULTATEN ECHTEN

Naam	BI 3-03-2015	BI 4-03-2015	BI 4-03-2015	FB GEM	KFP 3-03-2015	KFP 4-03-2015	KFP 4-03-2015	KFP GEM
	11:00 in ug/l	06:00 in ug/l	07:00 in ug/l	ug/l	11:00 in ug/l	06:00 in ug/l	07:00 in ug/l	ug/l
ibuprofen	< 5	< 5	< 5		7,6	8	8	7,87
lincomycine	< 1	< 1	< 1		< 1	< 1	< 1	
ivermectine	< 10	< 10	< 10		< 10	< 10	< 10	
oxytetracycline	< 2	< 2	< 2		< 2	< 2	< 2	
metformine	n.b.	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.	n.b.	
acetylsulfamethoxazole	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	
amiodarone	< 0,2	< 0,2	< 0,2		< 0,2	< 0,2	< 0,2	
atenolol	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	
azitromycine	1,2	0,7	0,8	0,90	1,6	1,9	1,6	1,70
capepiabine	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	
cyclofosfamide	< 0,5	< 0,5	< 0,5		< 0,5	< 0,5	< 0,5	
furosemide	< 1	< 1	< 1		1	2	1	1,33
gemfibrozil	0,13	0,12	0,19	0,15	0,63	0,6	0,6	0,61
ifosfamide	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	
jomeprol	5	4	5	4,67	< 1	< 1	< 1	
naproxen	0,94	0,6	0,79	0,78	< 0,5	0,53	< 0,5	
paracetamol	2,8	1	2,6	2,13	0,6	0,5	0,6	0,57
1,2,3-benzotriazool	5	3,6	3,5	4,03	4,3	4,9	3,8	4,33
amidotrizinezuur	< 0,5	< 0,5	< 0,5		< 0,5	< 0,5	< 0,5	
bezafibraat	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	
carbamazepine	0,55	0,41	0,33	0,43	0,83	0,79	0,86	0,83
ciprofloxacine	3,3	< 2	< 2		2	< 2	< 2	
claritromycine	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	
clindamycine	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	
clozapine	0,12	< 0,1	< 0,1		0,16	0,17	0,13	0,15
diclofenac	0,25	0,19	0,19	0,21	0,89	1	1	0,96
dimetridazol	< 0,5	< 0,5	< 0,5		< 0,5	< 0,5	< 0,5	
dipyridamol	< 2	< 2	< 2		< 2	< 2	< 2	
fenazon (antipyrene)	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	
gabapentine	2,6	1,9	2	2,17	2,7	2,2	2,9	2,60
hydrochloorthiazide	< 50	< 50	< 50		< 50	< 50	< 50	
irbesartan	1,4	1,2	1,1	1,23	0,29	0,27	0,28	0,28
jopamidol	< 10	< 10	< 10		< 10	< 10	< 10	
ketoprofen	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	
lidocaïne	0,11	< 0,1	0,11		0,2	0,19	0,21	0,20
metoprolol	1,5	1,3	1,4	1,40	1,3	1,1	1,4	1,27
oxazepam	0,56	0,44	0,38	0,46	< 0,1	< 0,1	< 0,1	
pentoxifylline	< 0,1	< 0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	
pipamperon	< 0,1	< 0,1	< 0,1		0,1	< 0,1	< 0,1	
sotalol	2,3	1,9	1,8	2,00	1,1	1,1	1,2	1,13
sulfamethoxazol	< 0,1	0,1	< 0,1		< 0,1	< 0,1	< 0,1	
trimethoprim	0,17	0,16	0,15	0,16	< 0,1	< 0,1	< 0,1	
valsartan	0,71	0,39	0,49	0,53	6	6,6	6,2	6,27
ALLEEN DE GIDSSTOFFEN								
1,2,3-benzotriazool	5	3,6	3,5	4,03	4,3	4,9	3,8	4,33
azitromycine	1,2	0,7	0,8	0,90	1,6	1,9	1,6	1,70
furosemide	0,5	0,5	0,5	< 1	1	2	1	1,33
carbamazepine	0,55	0,41	0,33	0,43	0,83	0,79	0,86	0,83
claritromycine	0,05	0,05	0,05	< 0,1	0,05	0,05	0,05	< 0,1
diclofenac	0,25	0,19	0,19	0,21	0,89	1	1	0,96
gabapentine	2,6	1,9	2	2,17	2,7	2,2	2,9	2,60
hydrochloorthiazide	25	25	25	< 50	25	25	25	< 50
irbesartan	1,4	1,2	1,1	1,23	0,29	0,27	0,28	0,28
metoprolol	1,5	1,3	1,4	1,40	1,3	1,1	1,4	1,27
sotalol	2,3	1,9	1,8	2,00	1,1	1,1	1,2	1,13
sulfamethoxazol	0,05	0,1	0,05	0,07	0,05	0,05	0,05	< 0,1
trimethoprim	0,17	0,16	0,15	0,16	0,05	0,05	0,05	< 0,1
valsartan	0,71	0,39	0,49	0,53	6	6,6	6,2	6,27
BI = na bandindikker, ingaand in gisting								
KFP= na ontwatering, uitgaand uit gisting								